

(19) 【発行国】 日本国特許庁 ( J P )	(19) [Publication Office] Japanese Patent Office (JP)
(12) 【公報種別】 公開特許公報 ( A )	(12) [Kind of Document] Japan Unexamined Patent Publication (A)
(11) 【公開番号】 特開平 7 - 1 7 9 5 3 3	(11) [Publication Number of Unexamined Application (A)] Japan Unexamined Patent Publication Hei 7 - 179533
(43) 【公開日】 平成 7 年 ( 1 9 9 5 ) 7 月 1 8 日	(43) [Publication Date of Unexamined Application] 19 95 (1995) July 18 day
(54) 【発明の名称】 ポリエステル樹脂粒子	(54) [Title of Invention] POLYESTER RESIN PARTICLE
(51) 【国際特許分類第 6 版】	(51) [International Patent Classification 6th Edition]
C08F283/01 MSA	C08F283/01 MSA
C08K 7/22 KCL	C08K 7/22 KCL
【審査請求】 未請求	[Request for Examination] Examination not requested
【請求項の数】 1	[Number of Claims] 1
【出願形態】 O L	[Form of Application] OL
【全頁数】 1 3	[Number of Pages in Document] 13
(21) 【出願番号】 特願平 5 - 3 2 4 6 5 1	(21) [Application Number] Japan Patent Application Hei 5 - 324651
(22) 【出願日】 平成 5 年 ( 1 9 9 3 ) 1 2 月 2 2 日	(22) [Application Date] 1993 (1993) December 22 day
(71) 【出願人】	(71) [Applicant]
【識別番号】 0 0 0 0 0 3 1 6 0	[Applicant Code] 00000 31 60
【氏名又は名称】 東洋紡績株式会社	[Name] TOYOBO CO. LTD. (DB 69-053-8160)
【住所又は居所】 大阪府大阪市北区堂島浜 2 丁目 2 番 8 号	[Address] Osaka Prefecture Osaka City Kita-ku Dojima 2-2-8
(72) 【発明者】	(72) [Inventor]
【氏名】 前田 郷司	[Name] Maeda, Satoshi
【住所又は居所】 滋賀県大津市堅田二丁目 1 番 1 号 東洋紡績株式会社総合研究所内	[Address] Inside of Shiga Prefecture Otsu City Katada 2-1-1 Toyobo Co. Ltd. (DB 69-053-8160) Central Research Laboratory
(72) 【発明者】	(72) [Inventor]
【氏名】 堀田 泰業	[Name] Hotta, Yasunari
【住所又は居所】 滋賀県大津市堅田二丁目 1 番 1 号 東洋紡績株式会社総合研究所内	[Address] Inside of Shiga Prefecture Otsu City Katada 2-1-1 Toyobo Co. Ltd. (DB 69-053-8160) Central Research Laboratory
(72) 【発明者】	(72) [Inventor]

【氏名】 米田 茂

【住所又は居所】 滋賀県大津市堅田二丁目 1 番 1 号 東洋紡績株式会社総合研究所内

(72) 【発明者】

【氏名】 小林 正典

【住所又は居所】 滋賀県大津市堅田二丁目 1 番 1 号 東洋紡績株式会社総合研究所内

(72) 【発明者】

【氏名】 山田 陽三

【住所又は居所】 滋賀県大津市堅田二丁目 1 番 1 号 東洋紡績株式会社総合研究所内

【目的】 白色顔料、軽量化素材、低誘電率化素材として有用な中空架橋ポリエステル樹脂粒子の提供。

【構成】 30mol%以上の不飽和多価カルボン酸類を含む多価カルボン酸類と、多価アルコール類とから得られ、かつイオン性基を含有するポリエステル樹脂を水分散化し、ついで緩凝集させることによりシャープな粒子径分布を有するポリエステル粒子を得る。得られた粒子を中空化し、さらに、ビニルモノマーにてポリエステル樹脂33～90重量%に、ビニル系モノマー10～67重量%となるように膨潤・後架橋させることにより耐熱性の高い中空架橋ポリエステル樹脂粒子を得る。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 30mol%以上の不飽和多価カルボン酸を含有する多価カルボン酸成分と多価アルコール成分の縮合により得られ、かつ、20～500eq./tonの範囲でイオン性基を含有するポリエステル樹脂33～90重量%に、ビニル系モノマー10～67重量%を含ませた後に重合させることにより得られる架橋樹脂からなり、体積平均粒子径Dが0.5～100μm、粒子径0.5D～2.0Dの範囲の粒子が全体の80重量%以上を占め、変動係数が30%以下であり、さらに、粒子内部に気体または液体にて満たされた単一または複数の、独立しないし互いに連絡孔を有する空孔が存在し、空孔率が1～99vol%の範囲であることを特徴とする中空架橋ポリエステル樹脂粒子。

[Name] Yoneda Shigeru

[Address] Inside of Shiga Prefecture Otsu City Katada 2-1-1 Toyobo Co. Ltd. (DB 69-053-8160) Central Research Laboratory

(72) [Inventor]

[Name] Kobayashi Masanori

[Address] Inside of Shiga Prefecture Otsu City Katada 2-1-1 Toyobo Co. Ltd. (DB 69-053-8160) Central Research Laboratory

(72) [Inventor]

[Name] Yamada, Yozo

(57) [Abstract]

[Objective] As white pigment, weight reduction material and permittivity reduction material offer of useful hollow crosslinked polyester resin particle.

[Constitution] Polybasic carboxylic acid and it is acquired from polyhydric alcohols which include unsaturated polybasic carboxylic acid of the 30 mol % or more, making aqueous dispersion it does polyester resin which at same time contains the ionic group, it obtains polyester particle which possesses sharp particle diameter distribution by gentle cohering next. particle which is acquired making hollow is done, in order furthermore, in polyester resin 33 to 90 weight %, to become vinyl monomer 10 to 67 weight % with vinyl monomer, the hollow crosslinked polyester resin particle where heat resistance is high by swelling \* post-crosslink doing is obtained.

[Claim(s)]

[Claim 1] It is acquired by condensation of polybasic carboxylic acid component and polyhydric alcohol component which contain unsaturated polybasic carboxylic acid of 30 mol % or more, At same time, Contains ionic group in range of 20 to 500eq./ton to polyester resin 33 to 90 weight % which, After making vinyl monomer 10 to 67 weight % include, of crosslinking resin which is acquired by polymerizing to consist, volume average particle diameter D particle of range of 0.5 to 100 μm and particle diameter 0.5D to 2.0D occupies the 80 weight % or more of entirety, variance is 30 % or lower, furthermore, independence of one or a plurality which in particle inside is filled up with gas or the liquid or void which possesses passage hole mutually exists, the hollow crosslinked polyester resin particle which designates that hole ratio is range of 1 to 99 vol% as feature.

## 【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、艶消し剤、ブロッキング防止材、塗料用添加剤、クロマトグラフィー用担体、薬剤用担体、粉体塗料、ギャップ調整材、電子写真用トナー、電気粘性流体、化粧品、紙、フィルム等の表面処理剤ないし内添剤、コーティング材、マット化材、サイジング助材、インラインコーティング材への添加材等として盛んに利用されてきている樹脂粒子に関するものであり、特に高耐熱性に優れ、さらに従来の方法では得難いシャープな粒子径分布を有しさらに粒子内部に単独または多数の小孔を有し白色顔料、軽量化素材、低誘電率化素材、徐放性担体、等として有用な耐熱中空ポリエステル樹脂粒子に関するものである。

【0002】

【従来の技術】従来、この様な用途に用いられる樹脂粒子として、エマルジョン重合、懸濁重合、シード重合、分散重合等の「重合造粒法」により得られる粒子が用いられてきた。しかしながら、エマルジョン重合および懸濁重合により得られる樹脂粒子は、粒子径範囲が限定され、かつ粒子径分布はブロードなものとなる。シード重合および分散重合により得られる樹脂粒子は、シャープな粒子径分布を有するものの、非常に高価なものとなる。さらに、以上述べてきた「重合造粒法」すなわち、エマルジョン重合、懸濁重合、シード重合、分散重合により作製される樹脂粒子はその製造方法からも自明であるようにビニル系ポリマーの樹脂粒子に限定される。塗料、接着剤等に広く用いられるポリエステル系バインダーは汎用性の高いポリエステルフィルムへの接着性に優れるものであるが、上記のビニル系ポリマーの粒子はポリエステル系のバインダーに対し、必ずしもマッチングがよくないためこれらに代わる樹脂粒子が望まれていた。本発明者らは、縮合系ポリマーであるポリエステル樹脂からなり、さらに、任意の平均粒子径をもち、かつシャープな粒子径分布を有し、工業的規模での生産が可能な樹脂粒子として、特開平3-212444等を提案してきた。該発明はポリエステル樹脂に所定量のイオン性基を含むせしめ、ポリエステル樹脂を水系媒体にミクロ分散したのち、ミクロ分散体の水中での分散安定性を制御することにより凝集せしめ任意の粒子径、シャープな粒子径分布の粒子を得るものである。かかるポリエステル粒子は、艶消し剤、ブロッキング防止材等の塗料用添加剤等としてポリエステル系バインダーとのマッチングの良さ等の特徴を有するユニークなものであるが隠蔽性を要求される用途、光散乱性を要求される用途、低い比重を要求される用途などにおいて不満足なものであった。

## [Description of the Invention]

[0001]

[Field of Industrial Application] As for this invention, matting agent, prevention of blocking material, paint additive, carrier for chromatography, carrier for reagent, powder coating, gap adjustment material, electrophotography toner, electroviscous fluid, cosmetics, paper, film or other surface treatment agent or additive, It is something regarding resin particle which has been utilized actively the coating material and matting material, as sizing aid and additive etc to the inline coating material, it is superior in especially high heat resistance, furthermore with the conventional method possesses rare sharp particle diameter distribution and furthermore possesses alone or multiple small hole in particle inside and it is something regarding useful heat resistance hollow polyester resin particle the white pigment, weight reduction material, permittivity reduction material and sustained release support, such as as.

[0002]

[Prior Art] Until recently, particle which is acquired as resin particle which is used for this kind of application, by emulsion polymerization method, suspension polymerization method, seed polymerization method and the dispersion polymerization method or other "polymerization granulating method" was used. But, as for resin particle which is acquired by emulsion polymerization method and suspension polymerization method, the particle diameter range is limited, at same time particle diameter distribution becomes broad ones. resin particle which is acquired by seed polymerization method and dispersion polymerization method, although it possesses sharp particle diameter distribution, becomes expensive ones very. Furthermore, resin particle which is produced above by "polymerization granulating method" namely, emulsion polymerization, suspension polymerization, seed polymerization and dispersion polymerization which are expressed as been self-explanatory even from manufacturing method, is limited in resin particle of vinyl type polymer. polyester binder which is used for paint and adhesive etc widely is something which is superior in adhesiveness to polyester film where commodity is high, but as for particle of above-mentioned vinyl type polymer because always matching is not good vis-a-vis binder of polyester, the resin particle which is substituted to these was desired. these inventors consisted of polyester resin which is a condensed polymer, at same time possessed sharp particle diameter distribution furthermore, with optional average particle diameter, proposed the Japan Unexamined Patent Publication Hei 3-212444 etc as

【0003】従来、隠蔽性、光散乱性、低比重、断熱性、軽量性などを要求される用途においては内部に小孔を有する樹脂粒子が用いられている。このような内孔を有する樹脂粒子を製造する方法としては

- 1) 樹脂粒子中に発泡剤を含有させておき後にこの発泡剤を発泡させる方法。
- 2) 樹脂にブタン等の揮発性物質を封入しておき、のちにこの揮発性物質をガス化膨張させる方法。
- 3) 樹脂を溶融させ、これに空気等の気体ジェットを吹き付け、気泡を封入する方法。
- 4) 樹脂粒子内部にアルカリ膨潤性の物質を含有させておき、この樹脂粒子にアルカリ性液体を浸透させてアルカリ膨潤性の物質を膨張させる方法。

等が知られている。

#### 【0004】

【発明が解決しようとする課題】しかしこれらの方法はいずれも条件等の制御が難しく所望の内孔を有する樹脂粒子を効率よく確実に製造することが困難である。またこれらの方法によれば粒子を構成する樹脂に、ある程度以上の軟らかさ、熱可塑性が要求されるため必然的に耐熱性の必要な用途に用いることが可能な樹脂にて中空粒子を得ることは困難である。また一般の樹脂粒子と同様、主としてビニル系ポリマーの樹脂粒子に適用される方法であり、縮合系ポリマーに適用することは困難である。縮合系ポリマーであるポリエステル樹脂を用いた多孔性樹脂粒子を得る方法として特許公開昭56-501731（公告H3-54127）および該特許提案に参考文献として引用されている特許文献類に記載された二重エマルジョン法が知られている。これらは、一段めの処理として不飽和ポリエステル樹脂のビニルモノマー溶液中に水を乳化させ、二段めの処理として得られた乳化物（W/O：油中水型エマルジョン）を水中に懸濁しW/O/W型二重エマルジョンを形成し、ビニルモノマーを重合させ架橋ポリエステルの中空粒子を得る方法である。

resin particle whose production with industrial scale is possible. said invention containing ionic group of predetermined amount in polyester resin, gentlecohering polyester resin microdispersion after doing, by controlling dispersion stability atunderwater of microdispersion body in aqueous medium, optional particle diameter, issomething which obtains particle of sharp particle diameter distribution. This polyester particle is unique ones which possess good quality or other featureof matching of polyester binder as matting agent and prevention of blocking material or other paint additiveetc, but they were unsatisfactory ones in application which application and the light scattering property which hiding property are required is required and application etc whichthe low density is required.

[0003] Until recently, resin particle which possesses small hole in interiorregarding application which hiding property, light scattering property, low specific gravity, insulating ability and lightness etc is required is used. Produces resin particle which possesses this kind of inner hole as methodwhich

Method which 1) contains blowing agent in resin granule andafterwards this blowing agent foams.

Method which 2) encloses butane or other volatile substance to resin, afterwards the gasification blistering does this volatile substance.

3) melting resin, method which blows air or other gas jet to this,encloses gas bubble.

Method where 4) it contains substance of alkali swella ble in the resin particle interior, alkaline solution permeates to this resin particle and blistering it does the substance of alkali swella ble.

Such as is known.

#### [0004]

[Problems to be Solved by the Invention] But these method in each case producing resin particle where condition or other control has desired inner hole seriously efficiently securely are difficult. In addition according to these method because in resin which forms the particle, softness of certain extent or more, thermoplasticity is required it is difficult to obtain hollow particle with resin whose it is possible inevitably to use for necessary application of heat resistance. In addition it is a method which is applied to resin particle of vinyl type polymer mainly similar to general resin particle. it is difficult to apply to the condensed polymer. Japan Unexamined Patent Publication Showa 56 - 501731 (Public notice H3 - 54127) and double emulsion method which is stated in patent literature which are quoted as Cited Reference(s) is known in said patent proposition as

この方法により架橋ポリエステル樹脂の中空粒子を得ることは可能であるが、その粒子化手法は本質的には懸濁重合であり、任意の粒子径、特に  $10\ \mu\text{m}$  前後ないしそれ以下の粒子径領域の粒子を得ることは困難であり、さらに、特にシャープな粒子径分布を有する粒子を得ることは不可能である。また乳化させるために高酸価の樹脂および助剤を使用するため、臭気を伴う場合があり、さらに用いた助剤が粒子内部に残存するために耐湿特性が悪化する。一段めの処理の際に分散相となる水を大量に入れると転相を生じるため、安定なる乳化状態を維持するためには水の添加量は制限される。かかる分散相である水は最終的に粒子内の空孔に相当する部分であるが、その添加量が制限されるゆえに空孔の容積率を高めることは困難である。以上述べてきたように従来の技術によれば、内部に空孔を有する樹脂粒子は本質的にビニル系ポリマーに限られ、耐熱性の劣るものか、一部の不飽和ポリエステル樹脂を用いたものでも、高い中空化率を有し、任意の平均粒子径かつシャープな粒子径分布を有する樹脂粒子は知られていなかった。

the method which obtains porous resin particle which uses polyester resin which is a condensed polymer. It is a method where emulsifying water in vinyl monomer solution of unsaturated polyester resin the on the step as treatment, emulsion (W/O: water-in-oil type emulsion) which it acquires two-step gas treatment suspension it does these, in underwater and forms the W/O/W type double emulsion, polymerizes vinyl monomer and obtains hollow particle of crosslinked polyester. It is possible to obtain hollow particle of crosslinked polyester resin, with this method, but the particle conversion technique is suspension polymerization essentially, optional particle diameter, approximately especially  $10\ \mu\text{m}$  or it is difficult, to obtain particle of particle diameter region of less than that, furthermore, fact that the particle which possesses especially sharp particle diameter distribution is obtained is the impossible. In addition in order to use resin of high acid value and auxiliary agent in order to emulsify, there are times when odor is accompanied, furthermore humidity resistance characteristic deteriorates because auxiliary agent which is used remains in particle inside. When on the step water which becomes dispersed phase case of treatment is poured in large scale, in order to cause reverse phase, in order to maintain emulsified state which becomes stability, addition quantity of the water is restricted. Water which is this dispersed phase is portion which is suitable to the void inside finally particle, but it is difficult to raise volume ratio of the void in reason where addition quantity is restricted. As above expressed, if by Prior Art, resin particle which possesses the void in inside was limited by vinyl type polymer essentially, being something which uses unsaturated polyester resin of part, possessed high hollowing ratio, the optional average particle diameter and resin particle which possesses sharp particle diameter distribution were not informed whether those where heat resistance is inferior.

【0005】

【課題を解決するための手段】本発明者らはかかる状況に鑑み鋭意研究を重ねた結果、次なる発明に到達した。すなわち本発明は、 $30\ \text{mol}\%$ 以上の不飽和多価カルボン酸を含有する多価カルボン酸成分と多価アルコール成分の縮合により得られ、かつ、 $20\sim 500\ \text{eq./ton}$ の範囲でイオン性基を含有するポリエステル樹脂 $33\sim 90$ 重量%に、ビニル系モノマー $10\sim 67$ 重量%を含ませた後に重合させることにより得られる架橋樹脂からなり、体積平均粒子径 $D$ が $0.5\sim 100\ \mu\text{m}$ 、粒子径 $0.5D\sim 2.0D$ の範囲の粒子が全体の $80$ 重量%以上を占め、変動係数が $30\%$ 以下であり、さらに、粒子内部に気体または液体にて満たされた単一または複数の、独立ないし互いに連絡孔を有する空孔が存在し、空孔率が $1\sim 99\ \text{vol}\%$ の範囲であることを特徴とする中空架橋ポリエステル樹脂粒子である。

[0005]

[Means to Solve the Problems] You considered these in ventors to condition which catches and result of the diligent research, you arrived in invention which becomes next. Namely as for this invention, It is acquired by condensation of polybasic carboxylic acid component and polyhydric alcohol component which contain unsaturated polybasic carboxylic acid of  $30\ \text{mol}\%$  or more, At same time, Contains ionic group in range of  $20$  to  $500\ \text{eq./ton}$  to polyester resin  $33$  to  $90\ \text{wt}\%$  which, After making vinyl monomer  $10$  to  $67\ \text{wt}\%$  include, of crosslinking resin which is acquired by polymerizing to consist, volume average particle diameter  $D$  particle of range of  $0.5$  to  $100\ \mu\text{m}$  and particle diameter  $0.5D$  to  $2.0D$  occupies the  $80$  weight % or more of entirety, variance is  $30\%$  or lower, furthermore, independence of one or a plurality which in particle inside is filled up with gas or the liquid or

【0006】本発明におけるポリエステル樹脂は主として多価カルボン酸と多価アルコールの縮合反応によって得られるものである。本発明ではかかる多価カルボン酸成分の30mol%以上の不飽和脂肪族多価カルボン酸を用いることが必須である。本発明における不飽和多価カルボン酸としてはフマル酸、マレイン酸、イタコン酸、メサコン酸、シトラコン酸、等の脂肪族不飽和多価カルボン酸、フェニレンジアクリル酸等の芳香族不飽和多価カルボン酸等を用いることができる。不飽和多価カルボン酸としてはフマル酸、マレイン酸の使用が好ましくさらにフマル酸の使用が好ましい。不飽和多価カルボン酸の使用は酸成分に対し30mol%以上が必須であり、30～70mol%が好ましく、40～60mol%がさらに好ましい。不飽和多価カルボン酸の含有率がこの範囲より少ない場合には耐熱性が低下し、この範囲より多い場合、特に脂肪族不飽和多価カルボン酸の含有率が多い場合には樹脂のガラス転移温度が低下し、製造工程中におけるハンドリングが困難となる場合がある。

【0007】本発明において他の多価カルボン酸成分としては芳香族多価カルボン酸の使用が好ましい。本発明における芳香族多価カルボン酸としては、例えば、テレフタル酸、イソフタル酸、スルホイソフタル酸およびまたはそのアンモニウム塩またはアルカリ金属塩、オルソフタル酸、1,5-ナフタルレンジカルボン酸、2,6-ナフタルレンジカルボン酸、ジフェニルジカルボン酸、4-4'ジフェニルジカルボン酸などを用いることができる。本発明では酸成分に対し芳香族ジカルボン酸を20～70mol%の範囲で用いることが好ましく、さらに30～70mol%、またさらに30～60mol%、なおさらには35～50mol%の範囲で用いることが好ましい。芳香族多価カルボン酸としてはテレフタル酸、イソフタル酸を主として用いることが好ましく、補助的にトリメリット酸を用いることが好ましい。トリメリット酸等の3価以上の多価カルボン酸の使用は重合速度を速める上で効果的である。本発明においては三価以上の多価カルボン酸として、トリメリット酸、トリメシン酸、ピロメリット酸などを用いることができる。三価以上の多価カルボン酸は0～8mol%の範囲で用いることができる。また1～6mol%、さらには3～5mol%程度の使用がより好ましい。多価カルボン酸としては他にp-オキシ安息香酸、p-(ヒドロキシエトキシ)安息香酸などの芳香族オキシカルボン酸、コハク酸、アジピン酸、アゼライン酸、セバシン酸、ドデカンジカルボン酸等の脂肪族ジカルボン酸、ヘキサヒドロフタル酸、テトラヒドロフタル酸、等の脂環族ジカルボン酸等を用いることができる。本発明においては、多価カルボン酸類の一部、モノカルボン酸類を併用しても良い。モノカルボン酸類としては芳香族モノカルボン酸類が好ましい。芳香族モノカルボン酸としては例えば、安息香酸、クロロ安息香酸、ブロモ安息香酸、パラヒドロキシ安息香

void which possesses passage hole mutually exists, it is a hollow crosslinked polyester resin particle which designates that hole ratio is range of 1 to 99 vol% as feature.

[0006] Polyester resin in this invention mainly is some thing which is acquired by the condensation reaction of polybasic carboxylic acid and polyhydric alcohol. With this invention it is necessary to use unsaturated aliphatic polybasic carboxylic acid of 30 mol % or more of the polybasic carboxylic acid component which catches. fumaric acid, maleic acid, itaconic acid, mesaconic acid, citraconic acid, or other aliphatic unsaturated polybasic carboxylic acid and the phenylene diacrylic acid or other aromatic unsaturated polybasic carboxylic acid etc can be used as unsaturated polybasic carboxylic acid in this invention. Use of fumaric acid and maleic acid to be desirable furthermore use of the fumaric acid is desirable as unsaturated polybasic carboxylic acid. As for use of unsaturated polybasic carboxylic acid 30 mol % or more is necessary vis-a-vis acid component, the 30 to 70 mol % is desirable, 40 to 60 mol % furthermore is desirable. When content of unsaturated polybasic carboxylic acid is less than this range, heat resistance decreases, when it is more than this range, when content of the especially aliphatic unsaturated polybasic carboxylic acid is many, there are times when handling where the glass transition temperature of resin decreases, in in production step becomes difficult.

[0007] Regarding to this invention, use of aromatic polybasic carboxylic acid is desirable as other polybasic carboxylic acid component. ammonium salt or alkali metal salt, orthophthalic acid, 1,5-naphthalene dicarboxylic acid, 2,6-naphthalenedicarboxylic acid, diphenic acid and the 4-4' biphenyl dicarboxylic acid etc of for example terephthalic acid, isophthalic acid and sulfo isophthalic acid and/or can be used as the aromatic polybasic carboxylic acid in this invention. With this invention it is desirable to use aromatic dicarboxylic acid in range of 20 to 70 mol %, vis-a-vis acid component furthermore 30 to 70 mol %, in addition furthermore the 30 to 60 mol % and all more it is desirable to use in range of the 35 to 50 mol %. As aromatic polybasic carboxylic acid to use terephthalic acid and isophthalic acid mainly it is desirable it is desirable to use trimellitic acid for auxiliary. Use of polybasic carboxylic acid of trimellitic acid or other trivalent or greater when hastening polymerization rate, is effective. Regarding to this invention, you can use trimellitic acid, trimesic acid and pyromellitic acid etc as polybasic carboxylic acid of trivalent or greater. You can use polybasic carboxylic acid of trivalent or greater in range of 0 to 8 mol %. In addition 1 to 6 mol %, furthermore use of 3 to 5 mol % extent is more desirable. p-hydroxybenzoic acid, p-(hydroxyethoxy) benzoic acid or other

酸、ナフタレンカルボン酸、4-メチル安息香酸、3-メチル安息香酸、サリチル酸、チオサリチル酸、フェニル酢酸、およびこれらの低級アルキルエステル、スルホ安息香酸モノアンモニウム塩、スルホ安息香酸モノナトリウム塩、シクロヘキシルアミノカルボニル安息香酸、n-ドデシルアミノカルボニル安息香酸、ターシャールブチル安息香酸、ターシャールブチルナフタレンカルボン酸等を用いることができ、また特にターシャールブチル安息香酸を使用することがより好ましい。該芳香族モノカルボン酸の使用量は酸成分に対して2～25mol%、さらに5～20mol%、またさらに8～16mol%の使用がより好ましい。

【0008】本発明における多価アルコール成分としては脂肪族多価アルコール、脂環族多価アルコール、芳香族多価アルコール等を用いることができる。本発明における脂肪族多価アルコールとしては、エチレングリコール、プロピレングリコール、1,3-プロパンジオール、2,3-ブタンジオール、1,4-ブタンジオール、1,5-ペンタンジオール、1,6-ヘキサジオール、ネオペンチルグリコール、2,2,4-トリメチル-1,3-ペンタンジオール等のアルキレングリコール、ジエチレングリコール、ジプロピレングリコール、ポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコール、ポリテトラメチレングリコール等のポリオキシアルキレングリコールを用いることができる。また三価以上のアルコール類としてトリメチロールエタン、トリメチロールプロパン、グリセリン、ペンタエリトリール等のトリオールおよびテトラオールを用いることができる。また脂肪族多価アルコールとしてはエチレングリコール、プロピレングリコール、2,3-ブタンジオールの使用が特に好ましい。本発明においては、脂環族多価アルコールとして、1,4-シクロヘキサジオール、1,4-シクロヘキサジメタノール、トリシクロデカンジメタノール、トリシクロデカンジオール、水添ビフェノール、水添ビスフェノールA等を用いることができる。該脂環族多価アルコールはアルコール成分に対し0～80mol%の範囲で用いることができる。脂環族ジオール類としてはトリシクロデカンジメタノール、シクロヘキサジオール、水添ビフェノールの使用が特に好ましい。他の多価アルコール類としてはスピログリコール、パラキシレングリコール、メタキシレングリコール、オルトキシレングリコール、1,4-フェニレングリコール、1,4-フェニレングリコールのエチレンオキサイド付加物、等のジオール、ビスフェノールA、ビスフェノールAのエチレンオキサイド付加物およびプロピレンオキサイド付加物、水添ビスフェノールAのエチレンオキサイド付加物およびプロピレンオキサイド付加物

hydroxyaromatic carboxylic acid, succinic acid, adipic acid, azelaic acid, sebacic acid, the dodecane dicarboxylic acid or other aliphatic dicarboxylic acid, hexahydrophthalic acid, tetrahydrophthalic acid and or other cycloaliphatic dicarboxylic acid etc can be used for other things as polybasic carboxylic acid. Regarding to this invention, it is good to polybasic carboxylic acid jointly using part and the mono carboxylic acid. aromatic mono carboxylic acid are desirable as mono carboxylic acid. for example benzoic acid, chloro benzoic acid, bromo benzoic acid, p-hydroxybenzoic acid, naphthalenecarboxylic acid, 4-methyl benzoic acid, the 3-methyl benzoic acid, salicylic acid, thiosalicylic acid, phenylacetic acid, and these lower alkyl ester, be able to use sulfobenzoic acid mono ammonium salt, sulfobenzoic acid mono sodium salt, cyclohexyl aminocarbonylbenzoic acid, n-dodecyl aminocarbonylbenzoic acid, t-butyl benzoic acid and the t-butyl naphthalenecarboxylic acid etc as aromatic mono carboxylic acid, it is more desirable in addition to use the especially t-butyl benzoic acid. As for amount used of said aromatic mono carboxylic acid 2 to 25 mol %, furthermore 5 to 20 mol %, in addition furthermore use of 8 to 16 mol % is more desirable vis-a-vis the acid component.

[0008] Aliphatic polyhydric alcohol, cycloaliphatic polyhydric alcohol and aromatic polyhydric alcohol etc can be used as polyhydric alcohol component in this invention. ethyleneglycol, propylene glycol, 1,3-propanediol, 2,3-butanediol, 1,4-butanediol, 1,5-pentanediol, the 1,6-hexanediol, neopentyl glycol and 2,2,4-trimethyl-1,3-pentanediol or other alkylene glycol, diethylene glycol, dipropylene glycol, the polyethylene glycol, polypropylene glycol and polytetramethylene glycol or other polyoxyalkylene glycol can be used as aliphatic polyhydric alcohol in this invention. In addition trimethylol ethane, trimethylolpropane, glycerine, pentaerythritol or other triol and tetraol can be used as alcohols of trivalent or greater. In addition use of ethyleneglycol, propylene glycol and 2,3-butanediol especially is desirable as aliphatic polyhydric alcohol. Regarding to this invention, you can use 1,4-cyclohexanediol, 1,4-cyclohexane dimethanol, tricyclodecane dimethanol, the tricyclodecane diol, hydrogenation biphenol and hydrogenated bisphenol A etc as cycloaliphatic polyhydric alcohol. You can use said cycloaliphatic polyhydric alcohol in range of 0 to 80 mol % vis-a-vis alcohol component. Use of tricyclodecane dimethanol, cyclohexanediol and hydrogenation biphenol especially is desirable as the cycloaliphatic diols. ring opening polymerization doing - caprolactone or other lactone ethylene oxide addition product of spiro glycol, paraxylene glycol, the metaxylene glycol, ortho xylene glycol, 1,4-phenylene glycol and 1,4-

、ポリエステルポリオールとして、 $\epsilon$ -カプロラクトン等のラクトン類を開環重合して得られる、ラクトン系ポリエステルポリオール類等を用いることができる。

【0009】本発明におけるポリエステル樹脂のガラス転移点は40℃以上が好ましく、45℃以上、好ましくは50℃以上、さらに好ましくは60℃以上、またさらに好ましくは70℃以上である。ガラス転移点がこれより低い場合には、取扱い中あるいは保存中にブロッキングする傾向がみられ、得られる粉体をハンドリングすることが困難となる場合がある。本発明のポリエステル樹脂の数平均分子量は1000～20000の範囲が好ましい。また2000以上5000以下の範囲が好ましく、3000以上4000以下の範囲がさらに好ましい。

【0010】本発明においてはイオン性基を20～500eq./tonの範囲でポリエステル樹脂に含有することが必須である。イオン性基としては、スルホン酸基、カルボキシル基、硫酸基、リン酸基、ホスホン酸基、ホスフィン酸基もしくはそれらのアンモニウム塩、金属塩等のアニオン性基、または第1級ないし第3級アミン基等のカチオン性基であり、好ましくは、スルホン酸アルカリ金属塩の基、カルボン酸アンモニウム塩基を用いることができる。これらイオン性基はポリエステルに共重合された形態、あるいは高分子末端に導入された形態にて含有されることが好ましい。ポリエステルに共重合可能なスルホン酸金属塩基含有多価カルボン酸としては、スルホテレフタル酸、5-スルホイソフタル酸、4-スルホフタル酸、4-スルホナフタレン-2,7ジカルボン酸、5〔4-スルホフェノキシ〕イソフタル酸、およびまたはそれらの塩を例示することができる。またスルホ安息香酸の金属塩を併用することによって高分子末端にスルホン酸金属塩基を導入することができる。塩としてはアンモニウム系イオン、Li、Na、K、Mg、Ca、Cu、Fe等の塩があげられ、特に好ましいものはK塩またはNa塩である。カルボキシル基はポリエステルの重合末期にトリメリット酸等の多価カルボン酸を系内に導入することにより高分子末端に付加することができる。さらにこれをアンモニウム、水酸化ナトリウム等にて中和することによりカルボン酸塩の基に交換することができる。これらイオン性基の含有量は、該ポリエステル樹脂に対し、20～500eq./tonの範囲が必須であり、なお好ましくは50～200eq./tonである。

【0011】本発明の中空架橋ポリエステル樹脂粒子はイオン性基を含有するポリエステル樹脂33～90重量%に、ビニル

phenylene glycol, as ethylene oxide addition product and propylene oxide addition product and polyester polyol of ethylene oxide addition product and propylene oxide addition product and hydrogenated bisphenol A of or other diol, the bisphenol A and bisphenol A as other polyhydric alcohols, it is acquired, you can use lactone polyester polyols etc.

[0009] Glass transition temperature of polyester resin in this invention 40 °C or higher is desirable, 45 °C or higher and preferably 50 °C or higher, furthermore preferably 60 °C or higher, in addition furthermore it is preferably 70 °C or higher. When glass transition temperature is lower than this, you can see tendency which the blocking is done in handling, or while retaining handling the powder which is acquired there are times when it becomes difficult to do. number average molecular weight of polyester resin of this invention range of 1000 to 20000 is desirable. In addition range of 2000 or greater 5000 or below is desirable, range of 3000 or greater 4000 or below furthermore is desirable.

[0010] Regarding to this invention, ionic group it is necessary in range of the 20 to 500eq./ton to contain in polyester resin. As ionic group, sulfonic acid group, carboxyl group, sulfuric acid group, phosphoric acid group, phosphonic acid group, the phosphinic acid group or those ammonium salt, metal salt or other anionic group or it is a primary or tertiary amine basic or other cationic group, basis and ammonium carboxylate basis of preferably and sulfonic acid alkali metal salt can be used. As for these ionic group it is desirable to be contained with shape which is introduced into shape or polymer end which is copolymerized in polyester. It is possible sulfoterephthalic acid, 5-sulfo isophthalic acid, 4-sulfo phthalic acid, 4-sulfo naphthalene-2,7 dicarboxylic acid and the 5 (4-sulfo phenoxy) isophthalic acid, to illustrate those salt of and/or to the polyester as copolymerizable metal sulfonate group-containing polybasic carboxylic acid. In addition metal sulfonate group can be introduced into polymer end by jointly using metal salt of sulfobenzoic acid. Those where ammonium ion, it can increase Li, Na, the K, Mg, Ca, Cu and Fe or other salt as salt, especially are desirable are K salt or Na salt. It can add carboxyl group to polymer end by introducing trimellitic acid or other polybasic carboxylic acid into the inside of system in end of polymerization of polyester. Furthermore you can exchange to basis of carbonate this by neutralizing with ammonia and sodium hydroxide etc. As for content of these ionic group, range of 20 to 500eq./ton is necessary vis-a-vis said polyester resin, furthermore is preferably 50 to 200eq./ton.

[0011] Hollow crosslinked polyester resin particle of this invention consists of crosslinking resin which after



系モノマー 10～67 重量%を含ませた後に重合させることにより得られる架橋樹脂からなる。ポリエステル樹脂とビニル系モノマーとの比率はポリエステル樹脂 50～90 重量%とビニル系モノマー 10～50 重量%が好ましく、ポリエステル樹脂 50～80 重量%とビニル系モノマー 20～50 重量%がさらに好ましく、ポリエステル樹脂 60～80 重量%とビニル系モノマー 20～40 重量%がまたさらに好ましく、ポリエステル樹脂 60～70 重量%とビニル系モノマー 30～40 重量%がなおさらに好ましい。また別の観点より、ポリエステル樹脂に含まれる不飽和結合の mol 量を 1 とした場合に、ビニルモノマーに含まれるビニル基の mol 量が 0.8～5.0、好ましくは 1.0～3.0、さらに好ましくは 1.2～2.0 倍となるように配合することが好ましい。本発明において用いられるビニル系モノマーとしては例えばアルキル基の炭素数が 1～10 である (メタ) アクリル酸アルキル、(メタ) アクリル酸メトキシエチル、(メタ) アクリル酸ヒドロキシエチル、(メタ) アクリル酸フェニル、(メタ) アクリル酸シクロヘキシル、グリシジル (メタ) アクリレート、等の (メタ) アクリル酸エステル類、メチルビニルケトン、フェニルビニルケトン、メチルイソプロペニルケトン等の不飽和ケトン類、蟻酸ビニル、酢酸ビニル、プロピオン酸ビニル、ブタン酸ビニル等のビニルエステル類、メチルビニルエーテル、エチルビニルエーテル、プロピルビニルエーテル、等のビニルエーテル類、ハロゲン化ビニルおよびハロゲン化ビニリデン類、アクリルアミドおよびそのアルキル置換体、スチレン、スチレンのアルキル置換体、スチレンのハロゲン置換体、アリールアルコールおよびそのエステルまたはエーテル類、アクロレイン、メタアクロレイン等のビニルアルデヒド類、アクリロニトリル、メタクリロニトリル、シアン化ビニリデン等のビニルモノマー、ならびにアクリル酸、メタクリル酸、フマル酸、マレイン酸、イタコン酸等の不飽和カルボン酸およびこれらの塩類、ビニルスルホン酸、アクリルスルホン酸、パラスチレンスルホン酸等の不飽和炭化水素スルホン酸およびそれらの塩類、二重結合を有するリン酸エステル類、およびその塩類、ピリジン、ビニルピロリドン、ビニルイミダゾール、ビニルカルバゾール、ジメチルアミノエチル (メタ) アクリレート、ジエチルアミノエチル (メタアクリレート) 等を用いることができる。またこれらに加えてシロキサン類、ラクトン類、ラクタム類、エポキシ化合物等の開環重合系モノマーを併用してもよい。

【0012】 反応開始剤としては特に制限される物ではなく公知の開始剤を使用すればよい。例えばベンゾイルパーオキシド、パラクロロベンゾイルパーオキシド、2,4-ジクロロベンゾイルパーオキシド、カプリリルパーオキシド、ラウリルパーオキシド、アセチルパーオキシド、メチルエチルケトンパーオキシド、シクロヘキサノンパーオキシド、ビス (1-ヒドロキシシクロヘキシルパーオキシド)、ヒドロキシヘプチルパーオキシド、t-ブチルヒドロパーオキシド、p-メンタンパーオキシド、クメンハイドロ、2,

making the vinyl monomer 10 to 67 wt% include, is acquired to polyester resin 33 to 90 wt% which contains ionic group, by polymerizing. ratio of polyester resin and vinyl monomer polyester resin 50 to 90 wt% and vinyl monomer 10 to 50 wt% is desirable, polyester resin 50 to 80 wt% and vinyl monomer 20 to 50 wt% furthermore are desirable, the polyester resin 60 to 80 wt% and vinyl monomer 20 to 40 wt%, in addition furthermore are desirable, polyester resin 60 to 70 wt% and vinyl monomer 30 to 40 wt% all more are desirable. In addition in order from another viewpoint, when mol quantity of the unsaturated bond which is included in polyester resin is designated as 1, the mol quantity of vinyl group which is included in vinyl monomer the 0.8 to 5.0 and preferably 1.0 to 3.0, furthermore to become preferably 1.2 to 2.0 times, it is desirable to combine. Regarding to this invention, carbon number of for example alkyl group is 1 to 10 as the vinyl monomer which is used alkyl (meth)acrylate, methoxyethyl (meth)acrylate, hydroxyethyl (meth)acrylate, phenyl (meth)acrylate, cyclohexyl (meth)acrylate, glycidyl (meth)acrylate, or other (meth)acrylic acid ester, methyl vinyl ketone, phenyl vinyl ketone, methyl isopropenyl ketone or other unsaturated ketones, vinyl formate, vinyl acetate, vinyl propionate butanoic acid vinyl or other vinyl esters, methyl vinyl ether, ethyl vinyl ether, propyl vinyl ether, or other vinyl ethers, vinyl halide and vinylidene halide, acrylamide and its alkyl substituted compound, styrene, alkyl substituted compound of styrene, halogen-substituted matter of styrene, allyl alcohol and that ester or ethers, acrolein, meta acrolein or other vinyl aldehydes, acrylonitrile, methacrylonitrile, vinylidene cyanide or other vinyl monomer, and acrylic acid, the methacrylic acid, fumaric acid, maleic acid, itaconic acid or other unsaturated carboxylic acid and these salts, vinyl sulfonic acid, the acrylic sulfonic acid, para styrene sulfonic acid or other unsaturated hydrocarbon sulfonic acid and those salts, phosphate ester, and its salts, pyridine, the vinyl pyrrolidone, vinyl imidazole, vinyl carbazole, dimethylamino ethyl (meth)acrylate and diethyl aminoethyl (the methacrylate etc which possess double bond can be used. In addition it is possible to jointly use siloxane, lactone, the lactam and epoxy compound or other ring opening polymerization monomer in addition to these.

[0012] As reaction initiator if is not something which especially is restricted and the initiator of public knowledge should have been used. for example benzoyl peroxide, para chlorobenzoyl peroxide, 2,4-dichlorobenzoyl peroxide, caprylyl peroxide and lauryl peroxide, the acetyl peroxide, methylethyl ketone peroxide, cyclohexanone peroxide, bis (1-hydroxy cyclohexyl peroxide), hydroxy heptyl peroxide, t-butyl hydroperoxide.

5-ジメチルヘキシル-2, 5-ジヒドロパーオキシド、ジ-tert-ブチルパーオキシド、ジクミルパーオキシド、2, 5-ジメチル-2, 5-ジ(パーオキシベンゾエート)、tert-ブチルパーベンゾエート、tert-ブチルパーアセート、tert-ブチルパーオクテート、tert-ブチルパーオキシソブチレート、ジ-tert-ブチルジ-パーフタレート、過酸化琥珀酸等の有機過酸化物系開始剤、アゾイソブチルニトリル、ジスオキシベンゾイル、フェニルアセトアルデヒド、フェニルピロ葡萄糖、ピナコン酸誘導体等の開始剤を用いることができる。反応促進剤としてはコバルト系、バナジウム系、マンガン系、第3級アミン系、第4級アンモニウム塩系、メルカプタン系等の反応促進剤を用いることができる。

【0013】以下に本発明の中空架橋ポリエステル樹脂粒子を得るための具体的方法について述べる。本発明の中空架橋ポリエステル樹脂粒子を得る方法としては、①中空ポリエステル粒子形成し、次いで粒子をビニルモノマーにて膨潤させ、後架橋する方法。②中空ポリエステル粒子の形成と同時に架橋する方法。の2種に大別できる。

【0014】①中空ポリエステル樹脂粒子を得る方法としては、

1) ポリエステル粒子の形成と同時に中空化する方法。

a) 例えば、イオン性基含有ポリエステル樹脂を水溶性有機化合物に溶解し、ついで水を添加することによりW/O/W型エマルジョンを形成させて中空粒子を得る方法。

2) 中実ポリエステル粒子を後処理により中空化する方法。

a) イオン性基含有ポリエステル樹脂の中実粒子を水系媒体中にガラス転移温度以上に加熱処理する方法、

b) イオン性基含有ポリエステル樹脂粒子の水系分散体に水溶性有機化合物を添加した後に共沸により該水溶性有機化合物を除去する際に中空化する方法、

c) イオン性基含有ポリエステル樹脂粒子の水系分散体に溶剤を添加し、粒子を膨潤せしめた後にスプレードライ等の方法にて乾燥させる際に中空化する方法、

等を例示することができる。後者2)-a)～b)の各方法において用いられる中実ポリエステル粒子としては、イオン性基含有ポリエステル樹脂を粉砕分級して得られる樹脂粒子を用いても良

thep-menthane peroxide, cumene hydro and 2,5-di methyl hexyl-2,5-di hydro peroxide, di-tert-butyl peroxide, dicumyl peroxide and the 2,5-di methyl-2,5-di (peroxybenzoate), t-butyl perbenzoate, t-butyl peracetate, t-butyl per octoate, t-butyl peroxy isobutanoate, di-tert-butyl di-per phthalate and peroxidation succinic acid or other organic peroxide initiator, azo isobutyl nitrile and  $\alpha$ -hydroxybenzoyl, phenyl acetaldehyde, the phenyl pyro glucose and pinacol acid derivative or other initiator can be used. cobalt system and vanadium system, manganese-based, tertiary amine system and quaternary ammonium salt system, mercaptan or other reaction promotor can be used as reaction promotor.

[0013] You express concerning concrete method in order to obtain hollow crosslinked polyester resin particle of this invention below. method where .circle-1. hollow polyester grain forming it does as method which obtains hollow crosslinked polyester resin particle of this invention, swelling does particle next with vinyl monomer, post-crosslink it does. Simultaneously with formation of .circle-2. hollow polyester particle crosslinking method which is done. It can roughly classify to 2 kinds.

[0014] As method which obtains .circle-1. hollow polyester resin particle,

1) simultaneously with formation of polyester particle making hollow the method which is done.

Forming W/O/W type emulsion by a) melting for example ionic group-containing polyester resin in water soluble organic compound, next adds water, method which obtains hollow particle.

2) center-filled polyester particle with post-treatment making hollow method which is done.

A) center-filled particle of ionic group-containing polyester resin in aqueous medium in glass transition temperature or greater heat treatment the method of doing.

When b) after adding water soluble organic compound to aqueous dispersion of ionic group-containing polyester resin particle, removing said water soluble organic compound with azeotropic boiling, making hollow method of doing.

After c) adds solvent to aqueous dispersion of ionic group-containing polyester resin particle, swelling doing particle. occasion where it dries with spray dry or other method making hollow the method of doing.

Such as it is possible to illustrate. the latter 2) - a) to b) regarding to each method, milling and classification doing ionic group-containing polyester

いが、好ましくは後述する水系造粒法にて得られるポリエステル樹脂粒子を用いることが好ましい。かくして得られた中空粒子をビニルモノマーにて膨潤させ後架橋させることにより架橋ポリエステルからなる中空粒子を得ることができる。

【0015】②中空ポリエステル粒子の形成と同時に架橋する方法としては、

1) イオン性基含有ポリエステル樹脂の中実粒子を水系媒体中にビニルモノマーにて膨潤させ、同時にガラス転移温度以上に加熱処理することにより中空化と架橋を同時に行わせる方法を例示できる。この際に用いられる中実ポリエステル粒子としては、前述と同様、イオン性基含有ポリエステル樹脂を粉碎分級して得られる樹脂粒子を用いても良いが、できるなら水系造粒法にて得られるポリエステル樹脂粒子を用いることが好ましい。水系造粒法による粒子は、イオン性基含有ポリエステル樹脂を水分散化することによりポリエステルエマルジョン（あるいはポリエステルディスパーション）を作製し、水分散しているポリエステルのミクロ粒子を可塑性状態下に凝集させることにより得ることができる。

【0016】以下、水系造粒法によるポリエステル粒子の形成法について説明する。本発明におけるイオン性基含有ポリエステル樹脂は水分散性を有する。水分散性とは一般にエマルジョンあるいはコロイダルディスパーションと称される状態を意味するものである。イオン性基は水系媒体中において解離し、ポリエステル樹脂と水との界面に電気二重層を形成する。ポリエステル樹脂が微細なミクロ粒子として水系内に存在する場合には電気二重層の働きによりミクロ粒子間には静電的な反発力が生じ、ミクロ粒子が水系内にて安定的に分散する。本発明のイオン性基含有ポリエステル樹脂の水系微分散体は公知の任意の方法によって製造することができる。すなわち、イオン性基含有ポリエステル樹脂と水溶性有機化合物とを50～200℃であらかじめ混合し、これに水を加えるか、あるいはイオン性基含有ポリエステル樹脂と水溶性有機化合物との混合物を水に加え、40～120℃で攪拌することにより製造される。あるいは水と水溶性有機化合物との混合溶液中にイオン性基含有ポリエステル樹脂を添加し、40～100℃で攪拌して分散させる方法によっても製造される。水溶性有機化合物としてはエタノール、ブタノール、イソプロパノール、エチルセロソルブ、ブチルセロソルブ、ジオキサン、テトラヒドロフラン、アセトン、メチルエチルケトン、等を使用することができる。水溶性有機化合物はイオン性基含有ポリエステル樹脂を水分散化した後に共沸等により除去することができるものが好ましい。界面活性剤を併用は好ましくないが、特に使用を制限するものではない。このようにして得られる水系微分散体の平均粒子径は

resin as center-filled polyester particle which is used, making use of resin particle which is acquired it is good, but preferably it is desirable to use the polyester resin particle which is acquired with water-based granulating method which it mentions later. swelling doing hollow particle which it acquires in this way of with vinyl monomer, it can acquire hollow particle which consists of crosslinked polyester by post-crosslinking doing.

[0015] Simultaneously with formation of circle-2. hollow polyester particle as method which the crosslinking is done,

1) in aqueous medium swelling doing center-filled particle of ionic group-containing polyester resin with the vinyl monomer, it can illustrate method which does making hollow and the crosslinking simultaneously simultaneously by heat treatment doing in glass transition temperature or greater. Similarity to earlier description, milling and classification doing ionic group-containing polyester resin as the center-filled polyester particle which is used in this case, making use of resin particle which is acquired it is good, but if it is possible, it is desirable to use the polyester resin particle which is acquired with water-based granulating method. particle due to water-based granulating method can produce polyester emulsion (Or polyester dispersion) by making aqueous dispersion doing, ionic group-containing polyester resin can acquire micro particle of polyester which water dispersion has been done gently by cohering under plasticized state condition.

[0016] Below, you explain concerning forming method of polyester particle due to water-based granulating method. ionic group-containing polyester resin in this invention has water dispersibility. water dispersibility is something which means state which is named emulsion or colloidal dispersion generally. dissociated it does ionic group in aqueous medium, forms electric double layer in the interface of polyester resin and water. When polyester resin it exists inside water-based as microscopic micro particle, electrostatic repulsive force occurs between micro particle due to function of electric double layer, micro particle is inside water-based and it disperses to stable. It can produce aqueous microdispersion of ionic group-containing polyester resin of this invention with optional method of public knowledge. namely, ionic group-containing polyester resin and water soluble organic compound it mixes beforehand with 50 to 200 °C, adds the water to this, or it is produced by agitating with 40 to 120 °C blend of ionic group-containing polyester resin and water soluble organic compound in addition to water. Or it adds ionic group-containing polyester resin in mixed solution of water and water soluble organic compound, agitates with 40 to 100 °C and with method which is dispersed it is produced. ethanol,

概ね0.01～1.0μm程度である。かかるイオン性基含有ポリエステル樹脂の水系微分散体に、該イオン性基含有ポリエステル樹脂が可塑化する条件下において、電解質等の添加等の手段により、該微分散粒子を凝集領域に導き粒子成長させることによりポリエステル粒子を得ることができる。

【0017】さて、水系マイクロ分散体とは、ポリエステルに含有されるイオン性基の解離に起因する電気二重層の働きにより、イオン性基含有ポリエステルの微粒子が水系媒体中に微分散している状態を意味し、一般にはエマルジョンないしはコロイド分散体と呼ばれるものである。かかるマイクロ分散粒子の安定性はD.L.V.O.理論にて記述されるように粒子の表面電位（実用的にはゼータ電位）分散系内の電解質濃度から求められるポテンシャル曲線の最大値VTに依存する。VTは次式にて求められる。

$$V_T(h) = V_R + V_A$$

$$= (\epsilon a \psi^2 / 2) \ln \{ 1 + \exp(-\kappa h) \} - (A \cdot a / 12 \cdot h)$$

ここに

$\epsilon$  : 誘電率                       $h$  : 粒子間距離  
  
 $a$  : 粒子径                       $A$  : ハマーカー定数  
  
 $\psi$  : 表面電位                       $1/\kappa$  : 電気二重層の厚み

$$\kappa = ((8 \pi n Z^2 e^2) / (\epsilon k T))^{1/2}$$

$n$  : 電解質濃度                       $k$  : ボルツマン定数

$Z$  : イオン価数                       $T$  : 絶対温度

$e$  : 素電荷

【0018】VTが熱運動に起因するエネルギーkT（ボルツマン定数と絶対温度の積）に比較して十分に大きい場合は安定分散領域と呼ばれマイクロ分散粒子は長時間にわたり安定的に

butanol, isopropanol, ethyl cellosolve, butyl cellosolve, dioxane, the tetrahydrofuran, acetone and methylethylketone, such as you can use as water soluble organic compound. water soluble organic compound making aqueous dispersion after doing ionic group-containing polyester resin, those which can be removed with azeotropic boiling etc is desirable. surfactant combined use is not desirable. It is not something which restricts especially use. average particle diameter of aqueous microdispersion which is acquired in this way is 0.01 to 1.0 μm extent ingeneral. In aqueous microdispersion of this ionic group-containing polyester resin, said microdispersing particle is led to gentle cohesion region in under condition which said ionic group-containing polyester resin plasticizes, with electrolyte or other addition or other means, and polyester particle can be acquired by particle growth doing.

[0017] Well, water-based microdispersion body, micro particle of ionic group-containing polyester means state which the microdispersing has been done in aqueous medium with function of electric double layer which originates in dissociated of ionic group which is contained in polyester, generally emulsion or it is something which is called colloidal dispersion. As for stability of this microdispersion particle as described with D.L.V.O. theory, it depends on maximum value VT of potential curve which is sought from electrolyte concentration inside the surface potential (In practical zeta potential) dispersion of particle. VT is sought with next formula.

$$V_T(h) = V_R + V_A$$

$$= (a^2 / 2) \ln \{ 1 + \exp(-h) \} - (A \cdot a / 12 \cdot h)$$

Here

$\epsilon$  : Dielectric constant                       $h$  : interparticle distance  
  
 $a$  : Particle diameter                       $A$  : Hamer car constant  
  
 $\psi$  : Thickness of surface potential                       $1/\kappa$  : electric double layer

$$= ((8 \pi n Z^2 e^2) / (k T))^{1/2}$$

$N$ : Electrolyte concentration                       $k$ : Boltzmann constant

$Z$ : Number of ionic valencies                       $T$ : absolute temperature

$E$ : Element electric charge

[0018] When it is large to fully by comparison with energy kT (Product of Boltzmann constant and absolute temperature) where the VT originates in thermal motion,

散状態を保つ。VT が  $kT$  と同レベル、またはそれ以下となる場合は急速凝集領域と呼ばれ、マイクロ分散粒子は急激に凝集し沈降する。VT が安定分散領域と急速凝集領域の中間状態にある場合を「緩凝集領域」と呼ぶ。緩凝集領域では粒子の凝集は非常に緩やかに進行する。十分に長い時間が経過した場合、最終的には急速凝集領域と同様にマイクロ分散粒子は凝集し、沈降する。しかしながら、緩凝集領域において、マイクロ分散粒子が可塑化していた場合、凝集した複数の粒子は凝結し表面張力により球形化することにより、より粒子径の大きな（曲率の大きな）新しい粒子へと成長する。D. L. V. O. 理論にて記述されるVT は粒子径に正に比例するため、VT が正の領域での粒子成長（粒子径の増大）は粒子の安定性を高めることになる。結果として、粒子が可塑化した状態で系を緩凝集領域に導いた場合は、粒子は緩やかに成長し、やがて安定領域に達して再安定化する。急速凝集領域では凝結・球形化に要する時間よりも凝集速度が速いために複数の粒子の凝集体の最も曲率の小さな部分から得られるVT を基準に凝集が進行するためデンドライト状に凝集体が無秩序に成長し安定な粒子を得ることはできない。したがって粒子の可塑化は必須要件である。可塑化の手段としてはポリエステルガラス転移温度、あるいは軟化温度以上に加温すること、あるいは溶剤、膨潤剤等を使用することができる。

【0019】緩凝集領域をVT の値によって定義することは困難であるが、実用的な範囲（数分～数時間～数日にてポリエステル粒子の製造が可能なる範囲）としては  $3kT < VT < 30kT$  なる範囲である。マイクロ分散粒子のゼータ電位は、電解質を添加する前の段階において  $20\text{ mV} \sim 70\text{ mV}$ 、さらには  $20\text{ mV} \sim 60\text{ mV}$ 、またさらには  $25\text{ mV} \sim 50\text{ mV}$  の範囲に制御することが好ましい。ポリエステル粒子は、イオン性基含有ポリエステルの水系マイクロ分散体に、該イオン性基含有ポリエステルが可塑化する条件下において、電解質を添加することにより、該マイクロ分散粒子を緩凝集領域に導くことにより粒子成長させることにより得られる。なおその際にゼータ電位を低下せしめる操作を併用してもよい。

【0020】本発明において用いられる電解質としては、硫酸ナトリウム、硫酸アンモニウム、硫酸カリウム、硫酸マグネシウム、りん酸ナトリウム、りん酸二水素ナトリウム、りん酸水素ナトリウム、塩化アンモニウム、塩化カルシウム、塩化コ

it is called stable dispersion region and themicrodispersion particle maintains dispersed state at stable over lengthy. When VT becomes  $kT$  and same level or less than that, it is called quick cohesion region, microdispersion particle coheres suddenly and the settling does. Case where VT is a intermediate state of stable dispersion region and quickcohesion region is called "Gentle cohesion region " with. With gentle cohesion region it advances cohesion of particlevery leniently. When long time passage it does in fully, as for finally as forthe microdispersion particle it coheres in same way as quick cohesion region, the settling does. But, when microdispersion particle has plasticized in gentle cohesion region, thecementation it does particle of multiple which coheres it grows to theparticle where particle diameter big ( curvature big) is newer doing with surface tension by theballing. As for VT which is described with D.L.V.O. theory because it isproportionate to particle diameter just, VT being positive region, particle growth (Increase of particle diameter) means to raise stability of particle. As result, when system was led to gentle cohesion region withthe state which particle plasticizes, particle grows leniently, reaches to stable region eventually and re-is stabilized. Because cohesion advances VT which because agglomerating rate is fastwith quick cohesion region in comparison with time when itrequires in cementation \* balling is acquired most from small portion of thecurvature of agglomerate of particle of multiple to standard in dendritethe agglomerate grows in disordered and stability cannot obtain particle. Therefore plasticization of particle is essential requisite. It heats to glass transition temperature , or softening temperature or higher of polyester as means ofplasticization, or solvent and swelling agent etc can be used.

[0019] It is difficult to define gentle cohesion region with value of the VT , but it is a range which becomes  $3kT < VT < 30kT$  practical limits (Production of polyester particle possibility becomes with several minutes to several hours to several days range) as. As for zeta potential of microdispersion particle, before adding electrolyte,  $20\text{ mV}$  to  $70\text{ mV}$  , furthermore  $20\text{ mV}$  to  $60\text{ mV}$  , in addition furthermore it is desirable in thestep to control in range of  $25\text{ mV}$  to  $50\text{ mV}$  . polyester particle to water-based microdispersion body of ionic group-containing polyester, is acquired doing by leadingthe said microdispersion particle to gentle cohesion region by adding electrolyte in underthe condition which said ionic group-containing polyester plasticizes, by particle growth . Furthermore it is possible to jointly use operation thezeta potential of decreasing to that occasion.

[0020] Regarding to this invention, you can use water soluble salt of general inorganic or organic which is represented in sodium sulfate . ammonium sulfate , potassium sulfate , magnesium sulfate . phosphoric

バルト、塩化ストロンチウム、塩化セシウム、塩化バリウム、塩化ニッケル、塩化マグネシウム、塩化ルビジウム、塩化ナトリウム、塩化カリウム、酢酸ナトリウム、酢酸アンモニウム、酢酸カリウム、安息香酸ナトリウム等に代表される一般的な無機あるいは有機の水溶性塩を用いることができる。これら電解質の濃度は1価の電解質を用いる場合0.01~2.0mol/l、さらには0.05~1.0mol/l、またさらには0.1~0.5mol/lの範囲が好ましい。さらに多価の電解質を用いる場合その添加量はより少ない量でよい。

【0021】本発明においては、前記電解質を系内にあらかじめ仕込むか、ないしは後添加することにより目的を十分に達成することが可能であるが、好ましくは「電解質前駆体を添加した後に電解質化する」ことによりさらに良質のポリエステル粒子を得ることができる。電解質前駆体としては例えば低温で難溶性、高温にて易溶性の塩、pH、温度、圧力、光照射、等で分解し電解質化する化合物、等を例示できる。本発明ではアミノアルコール類とカルボン酸類とのエステル化合物類を好ましい電解質前駆体として使用できる。かかるエステル化合物はアミノ基を有するため水溶性を示し、その水溶液はアルカリ性を示す。かかるアルカリ水溶液を昇温した場合エステル結合は加水分解しアミノアルコール類とカルボン酸との塩となる。アミノ基は実際には第一級アンモニウム基ないし第4級アンモニウム基として機能する。本発明において好ましいアミノアルコール類としてはアミノエタノール、1,3-アミノプロパノール、1,4-アミノブタノール、ジメチルアミノエタノール、1,3-ジメチルアミノプロパノール、ジエチルアミノエタノール、ジエチルアミノプロパノール等を用いることができる。カルボン酸類としては例えば、安息香酸およびその誘導体、ナフタレンカルボン酸、およびその誘導体、サリチル酸、チオサリチル酸、フェニル酢酸、酢酸、プロピオン酸、酪酸、オクタン酸、デカン酸、ドデカン酸、ラウリル酸、ステアリル酸、アクリル酸、メタクリル酸等を用いることができる。さらに本発明においてはこれらアミノアルコール類とカルボン酸類との任意の組合せのエステルを電解質前駆体として好ましく用いることができる。

【0022】このようにして得られたポリエステル種粒子は、実質球形であり、かつ、シャープな粒子径分布を有し、高濃度に高温分散染色が可能である。かくして得られるポリエステル粒子は体積平均粒子径Dを0.5~100 $\mu$ mの範囲にて自由に制御可能であり（電解質濃度と温度、時間による）、粒子径分布は粒子径0.5D~2.0Dの範囲の粒子が全体の80重量%以上を占め、変動係数が30%以下のシャープなものとな

acid sodium, the phosphoric acid dihydrogen sodium, disodium hydrogen phosphate, ammonium chloride, calcium chloride, cobalt chloride, strontium chloride, the cesium chloride, barium chloride, nickel chloride, magnesium chloride, rubidium chloride, sodium chloride, the potassium chloride, sodium acetate, ammonium acetate, potassium acetate and sodium benzoate etc as electrolyte which is used. As for concentration of these electrolyte when electrolyte of monovalent is used, the 0.01 to 2.0 mol/l, furthermore 0.05 to 1.0 mol/l, in addition furthermore range of the 0.1 to 0.5 mol/l is desirable. Furthermore when electrolyte of polyvalent is used, addition quantity may be less quantity.

[0021] Regarding to this invention, achieving object to fully insert the aforementioned electrolyte in inside of system beforehand or, or by post addition doing it is possible furthermore it can acquire polyester particle of the good quality, but due to preferably "After adding electrolyte precursor to electrolyte it converts," especially. With for example low temperature salt of ease of solubility, pH, temperature, pressure and illumination, such as with it can disassemble with poorly soluble and the high temperature as electrolyte precursor and to electrolyte compound which is converted, such as it can illustrate. With this invention you can use ester compound of amino alcohols and carboxylic acid as the desirable electrolyte precursor. This ester compound in order to possess amino group, shows water solubility, aqueous solution shows alkalinity. When temperature rise it does this aqueous alkali solution, hydrolysis it does ester bond and becomes salt of amino alcohols and carboxylic acid. amino group actually functions as primary ammonium group or quaternary ammonium group. Regarding to this invention, you can use aminoethanol, 1,3 - aminopropanol, 1,4 - amino butanol, the dimethylamino ethanol, 1,3-di methylamino propanol, diethyl aminoethanol and diethyl aminopropanol etc as desirable amino alcohols. for example benzoic acid and its derivative, naphthalenecarboxylic acid, and its derivative, salicylic acid, the thiosalicylic acid, phenylacetic acid, acetic acid, propanoic acid, butanoic acid, octanoic acid, the decanoic acid, dodecanoic acid, lauric acid, stearic acid, acrylic acid and methacrylic acid etc can be used as carboxylic acid. Furthermore regarding to this invention, these you can use desirably with the ester of optional combination with amino alcohols and carboxylic acid as the electrolyte precursor.

[0022] Polyester seed grain which it acquires in this way is substantial sphere. at the same time, it possesses sharp particle diameter distribution, high temperature dispersion dyeing is possible in high concentration. As for polyester particle which is acquired in this way of volume average particle diameter D it is a controllable freely in range of 0.5 to 100  $\mu$ m and (

り、平均真球度（短径／長径）0.8以上という実質的に球形のポリエステル粒子となる。本発明ではこれらのうち平均粒子径が0.5～2.5  $\mu\text{m}$ 、好ましくは1～1.0  $\mu\text{m}$ 、さらに好ましくは1.5～5.5  $\mu\text{m}$ の範囲の粒子をポリエステル種粒子として用いる。懸濁重合等により得られるビニル系ポリマーの粒子に対する本発明の粒子の特異性はポリエステル樹脂の物性の多様性のみならず、このようなポリエステル粒子の形状、粒子径分布にも発揮される。一般の懸濁重合粒子は特に粒子径分布がブロードであり変動係数30%程度以上のものしか得られない。本発明では粒子化条件の調整により粒子径0.5D～2.0Dの範囲の粒子が全体の80重量%以上、好ましくは85重量%以上、さらに好ましくは90重量%以上、またさらに好ましくは95重量%以上のものを得ることができる。また変動係数は30%以下、好ましくは20%以下、さらに好ましくは15%以下、またさらに好ましくは10%以下、なおさらに好ましくは7%以下とすることができる。また平均真球度（短径／長径）0.8以上好ましくは0.85以上、さらに好ましくは0.9以上、なおさらに好ましくは0.95以上とすることができる。なおここに変動係数とは標準偏差を平均値にて除した値を云う。かかるシャープな粒子径分布はシード重合を行っても維持される。

【0023】本発明では好ましくは、かくして得られるポリエステル粒子を種粒子として用い、中空化、架橋を行うわけであるが、この水系造粒法により得られるポリエステル粒子は水系媒体中における分散安定性が極めて高く、ビニルモノマーによる膨潤操作、あるいは、ガラス転移温度以上の加熱処理等を行っても凝集することなく、かくして得られる架橋中空樹脂粒子はポリエステル種粒子の粒子径分布を維持し、粒子径0.5D～2.0Dの範囲の粒子が全体の80重量%以上、好ましくは85重量%以上、さらに好ましくは90重量%以上、またさらに好ましくは95重量%以上となり、また変動係数は30%以下、好ましくは20%以下、さらに好ましくは15%以下、またさらに好ましくは10%以下、なおさらに好ましくは7%以下とすることができる。本発明においては「ガラス転移温度以上に加熱処理する方法」を用いることが最も好ましく、この方法によれば、加熱処理の温度、系内の電解質濃度により中空度を任意に制御できる。処理温度としてはポリエステル樹脂のガラス転移温度から200℃までの間の温度が好ましく、140℃以下の温度がさらに好ましく100℃以下がなお好ましく90℃以下がさらに好ましい。電解質濃度は0.2mol/l以下の範囲が好ましく、0.1mol/l以下がなお好ましく、0.

electrolyte concentration and temperature, it depends on time. ), particle diameter distribution the particle of range of particle diameter 0.5D to 2.0D occupies 80 weight % or more of entirety, the variance becomes sharp ones of 30 % or lower, calls even perfect sphericity (short diameter / major diameter) 0.8 or more substantially it becomes polyester particle of sphere. With this invention average particle diameter among these 0.5 to 2.5  $\mu\text{m}$  and preferably 1 to 1.0  $\mu\text{m}$ , furthermore uses particle of range of preferably 1.5 to 5.5  $\mu\text{m}$  as polyester seed grain. specificity of particle of this invention for particle of vinyl type polymer which is acquired by suspension polymerization etc diversity of property of polyester resin furthermore, shape of this kind of polyester particle, is shown even in the particle diameter distribution. General suspension polymerization particle especially particle diameter distribution is broad and only those of the variance 30 % or more it can acquire. With this invention particle of range of particle diameter 0.5D to 2.0D 80 weight % or more of entirety, the preferably 85 weight % or more, furthermore preferably 90 weight % or more, in addition furthermore can acquire those of preferably 95 weight % or more with adjustment of particle conversion condition. In addition 30 % or lower and preferably 20 % or lower, furthermore preferably 15 % or lower, in addition furthermore preferably 10 % or lower and all more it can designate variance as preferably 7 % or lower. In addition even perfect sphericity (short diameter / major diameter) 0.8 or more preferably 0.85 or greater, furthermore preferably 0.9 or greater and all the more it can make preferably 0.95 or greater. Furthermore it is value which here removal does the standard deviation variance with mean value. As for this sharp particle diameter distribution polymerizing seed, it is maintained.

[0023] With this invention preferably, With polyester particle which is acquired in this way of as seed particle to use, making hollow, It is case that it does crosslinking but, As for polyester particle which is acquired by this water-based granulating method dispersion stability in in the aqueous medium quite high, With vinyl monomer swelling operation, Or, Doing heat treatment etc with glass transition temperature or greater, times when it coheres it to be, crosslinking hollow resin particle which is acquired in this way of maintains the particle diameter distribution of polyester seed particle, particle of range of particle diameter 0.5D to 2.0D 80 weight % or more of the entirety, preferably 85 weight % or more, furthermore preferably 90 weight % or more, in addition furthermore becomes preferably 95 weight % or more, in addition 30 % or lower and preferably 20 % or lower, furthermore the preferably 15 % or lower, in addition furthermore as preferably 7 % or lower can designate to the preferably 10 % or lower and

0.5 mol/l 以下がさらに好ましい。さて本発明ではこのようにして得られたポリエステル粒子を種粒子とし、該ポリエステル粒子を水系媒体中に分散した状態にてビニル系モノマーにてポリエステル樹脂 33~90 重量%、ビニル系モノマー 10~67 重量%、あるいはさらに好ましい組成範囲となるように膨潤せしめ、さらに重合架橋させることにより目的とする架橋樹脂粒子を得る。

【0024】本発明のポリエステル粒子には、粒子成長過程において異種の水分散体を取り込むことができる。異種の水分散体とは例えばフタロシアニン系顔料、キナクリドン系顔料、アゾ系顔料、レーキ顔料、ベンジジン系顔料、アントラキノン系顔料、カーボンブラック、等の有機、無機の公知の染物類、タルク、酸化チタン、アルミナ、シリカ等の金属酸化物類、フェライト、酸化クロム、酸化コバルト、等の磁性粉、他のアクリル系、スチレン系等の有機系ポリマー粒子、水分散性ワックス類等である。また本発明のポリエステル粒子は粒子成長が終了した時点において安定分散性を確保しているため後加工により染色、表面処理等が容易であり、公知の分散染料、ヴァット染料、塩基性染料、酸性染料、反応性染料、反応性分散染料等により高濃度に染色可能である。

【００２５】〔作用〕以上述べてきた本発明の樹脂粒子は、ポリエステルに含まれる不飽和二重結合がビニルモノマーの重合に伴い架橋するため特に耐熱、耐溶剤性に優れた架橋樹脂粒子となる。本発明のシード粒子となるポリエステル樹脂粒子は水系媒体中において非常に安定に分散するためポパール、ヒドロキシエチルセルロース、あるいはシリカ等の無機粒子等々のいわゆる懸濁安定剤を必要としない。かかる懸濁安定剤は粒子を得た後には除去したいものであるが一般には除去しがたく、得られる粒子の用途を著しく限定させるものである。架橋樹脂粒子は、分子内に２個以上のビニル結合を有するモノマーを含むビニル系樹脂を懸濁重合することによっても容易に得ることが可能であるが、その粒子径範囲はブロードであり、微小でありかつ均一な粒径の架橋粒子は得られ難い。しかしながら、本発

correcting variance. Regarding to this invention, it is most desirable, to use "heat treatment it does in glass transition temperature or greater method", can control hollowness optionally according to this method, temperature of the heat treatment, with electric field quality concentration of inside of system. Furthermore and temperature between to 200 °C is desirable from the glass transition temperature of polyester resin as treatment temperature, temperature of 140 °C or below furthermore is desirable 100 °C or below to be desirable 90 °C or below furthermore is desirable. electrolyte concentration range below 0.2 mol/l is desirable, furthermore below the 0.1 mol/l is desirable, or less of 0.05 mol/l furthermore is desirable. Well with this invention it designates polyester particle which it acquires in this way as seed particle, in order with state which disperses said polyester particle in the aqueous medium polyester resin 33 to 90 wt% and vinyl monomer 10 to 67 wt%, or furthermore to become the desirable composition range with vinyl monomer, swelling doing, it obtains crosslinking resin particle which it makes object furthermore by polymerization crosslinking doing.

[0024] Is possible fact that aqueous dispersion of different kind is taken in in the particle growth process to polyester particle of this invention. aqueous dispersion of different kind for example phthalocyanine type pigment, quinacridone type pigment, azo dye, lake pigment and the benzidine pigment, dye and pigment of public knowledge of anthraquinone type pigment, carbon black, the or other organic and inorganic, talc, titanium dioxide, alumina, silica or other metal oxide, the ferrite, chromium oxide, cobalt oxide, or other magnetic powder and other acrylic, is the styrenic or other organic type polymer particle and water dispersibility waxes etc. In addition as for polyester particle of this invention because stably dispersible is guaranteed in time point where particle growth ends dyeing and surface treatment etc are easy with postprocessing, are dyeable in high concentration disperse dye of the public knowledge of  $\text{C}_{12}\text{H}_{10}\text{N}_2$  dye, with basic dye, acidic dye, reactive dye and the reactivity disperse dye etc.

[0025] [Action] Above resin particle of this invention which is expressed in order unsaturated double bond which is included in polyester attendant upon polymerization of the vinyl monomer crosslinking to do especially heat resistance, becomes crosslinking resin particle which is superior in solvent resistance. polyester resin particle which becomes seed particle of this invention in order to disperse to stability very, in aqueous medium, does not need so-called suspension stabilizer of hydroxyethyl cellulose or silica or other inorganic particle etc.. This suspension stabilizer after acquiring particle, is something which you want to remove, but it is difficult to remove



明の架橋樹脂粒子は耐熱、耐溶剤性に優れるのみならず、粒子径が広い範囲において自由にコントロール可能であり、さらにシャープな粒子径分布を示し、かつ実質球形である等の優れた特性を示すものとなる。

generally, it is something which limits application of particle which is acquired considerably. As for crosslinking resin particle, it is possible to obtain easily, by suspension polymerization doing the vinyl resin which includes monomer which possesses vinyl bond of the 2 or more in intramolecular, but particle diameter range is broad, is minute, at same time crosslinking particle of uniform particle diameter is difficult to be acquired. But, crosslinking resin particle of this invention is superior in heat resistance and solvent resistance, it is a controllable freely in range where furthermore, particle diameter is wide, furthermore it shows sharp particle diameter distribution, or other which at same time is a substantial sphere it becomes something which shows characteristic which is superior.

【0026】以下に実施例を示し、本発明をさらに詳細に説明するが、本発明はこれらになんら限定される物ではない。

[0026] Working Example is shown below, this invention is explained furthermore in detail, but this invention is not something which is limited in these.

〔ポリエステル樹脂の重合〕 温度計、攪拌機を備えたオートクレーブ中に、

[Polymerization of polyester resin] In autoclave which has thermometer and stirrer,

9	テレフタル酸ジメチルエステル 重量部、	3	Dimethyl terephthalate ester by weight ,	39	parts
9	イソフタル酸ジメチルエステル 重量部、	3	Dimethyl isophthalate ester by weight ,	39	parts
8	5-ナトリウムスルホイソフタル酸ジメチルエステル 重量部	1	Sodium 5-sulfoisophthalic acid dimethyl ester parts by weight	18	
8	無水トリメリット酸		Trimellitic acid anhydride	8	
2	エチレングリコール 重量部、	3	Ethylene glycol eight ,	32	parts by w
0	ビスフェノールAのプロピレンオキシド不可物 (平均分子量400) 重量部、	32	Propylene oxide impossible thing of bisphenol A (Average molecular weight 400) 20 parts by weight ,	3	
	および		And		
1	テトラブトキシチタネート 重量部	0.1	Tetra butoxy titanate weight	0.1	parts by
2	酢酸ナトリウム 重量部	0.2	Sodium acetate weight	0.2	parts by
	を仕込み120～220℃で120分間加熱してエステル交換反応を行った。次いで、反応系の温度を180℃に下げ、		You inserted and 120 min heated with 120 to 220 °C and did transesterification . Next, temperature of reaction system in 180 °C lowering,		
8	フマル酸 重量部	5	Fumaric acid by weight	58	parts
	ハイドロキノン	0.1	Hydroquinone	0.1	parts b

## 1 重量部

を加え、200℃にて60分間反応を続け、その後、反応系の温度を220～240℃に上げ、系の圧力1～10mmHgとして60分間反応を続けた結果、共重合ポリエステル樹脂(A1)を得た。得られた共重合ポリエステル樹脂(A1)の組成、ガラス転移温度、酸価、分子量、スルホン酸ナトリウム基当量を後記の表1.に示す。ポリエステルの組成はNMR分析、ガラス転移温度はDSC、酸価は滴定、分子量はGPC、スルホン酸ナトリウム基当量はSの定量により求めた。以下、原料を変えて同様に重合を行い、表1.に示すポリエステル樹脂(A2)、(A5)、(A6)を得た。

y weight

Including, 60 min reaction was continued with 200 °C, after that, temperature of reaction system was increased to 220 to 240 °C, the result of continuing 60 min reaction as pressure 1 to 10 mmHg of system acquired the copolyester resin (A1). composition of copolyester resin (A1) which is acquired, glass transition temperature, the acid number, molecular weight and sodium sulfonate group equivalent are shown in Table 1. of postscript. As for composition of polyester as for nmr and glass transition temperature as for the DSC and acid number as for titration and molecular weight it sought the GPC and sodium sulfonate group equivalent with quantification of S. Below, changing starting material, you polymerized in same way, the polyester resin (A2) which is shown in Table 1., (A5), you acquired (A6).

【0027】 温度計、攪拌機を備えたオートクレーブ中に、

[0027] In autoclave which has thermometer and stirrer,

ナフタレンジカルボン酸ジメチルエステル 66  
重量部、

Dimethyl naphthalene dicarboxylate ester 66  
parts by weight,

エチレングリコール 55  
重量部、

Ethyleneglycol 55 parts by weight,

ビスフェノールAのプロピレンオキシド付加物 162  
重量部

Propylene oxide addition product of bisphenol A 162 parts by weight

テトラブトキシチタネート 0.1  
重量部

Tetra butoxy titanate 0.1 parts by weight

を仕込み150～220℃で180分間加熱してエステル交換反応を行った。次いで反応系の温度を180℃に下げ、

You inserted and 180 min heated with 150 to 220 °C and did transesterification. Next temperature of reaction system in 180 °C lowering,

無水マレイン酸 69  
重量部

Maleic anhydride 69 parts by weight

ハイドロキノン 0.1  
重量部

Hydroquinone 0.1 parts by weight

を加え、200℃にて60分間反応を続け、その後、反応系の温度を220～240℃に昇温した後、系の圧力を徐々に減じて30分後に10mmHgとし、60分間反応を続けた。その後オートクレーブ中を窒素ガスで置換し、大気圧とした。温度を200℃に保ち無水トリメリット酸を6重量部を加え、60分間反応を行い、表1.に示す共重合ポリエステル樹脂(A3)を得た。

Including, it continued 60 min reaction with 200 °C, after that, temperature of reaction system temperature rise after doing, it reduced the pressure of system gradually in 220 to 240 °C and made 10 mmHg after the 30 min, continued 60 min reaction. after that it substituted in autoclave with nitrogen gas, made the atmospheric pressure. It maintained temperature at 200 °C and it reacted 60 min trimellitic anhydride including 6 parts by weight, it acquired copolyester resin (A3) which is shown in the Table 1..

【0028】 温度計、攪拌機を備えたオートクレーブ中に、ビ

[0028] In autoclave which has thermometer and stirrer,

スフェノールAのプロピレンオキサイド付加物700重量部、無水マレイン酸196重量部、ハイドロキノン1重量部を仕込み、反応系内に窒素ガスを導入し不活性雰囲気中に保ち、0.05重量部のジブチル錫オキไซด์を加え200度にて反応させ表1. に示すポリエステル樹脂(A4)を得た。

propylene oxide addition product 700 parts by weight of the bisphenol A, you inserted maleic anhydride 196 parts by weight and hydroquinone 1 part by weight, introduced nitrogen gas into the reaction system and maintained at inert atmosphere, reacting with 200 degrees including dibutyl tin oxide of 0.05 parts by weight, you acquired polyester resin (A4) which it shows in Table 1 ..

【表1】

[Table 1]

ポリエステル樹脂		A1	A2	A3	A4	A5	A6
多価カルボン酸	NDC	—	—	27	—	—	—
	TPA	20	—	—	—	40	49
	IPA	20	48	—	—	30	49
	FA	50	50	—	—	—	—
	MA	—	—	70	100	25	—
	SIP	6	2	—	—	4	2
多価アルコール	TMA	4	—	3	—	1	—
	EG	20	50	40	—	30	50
	NPG	—	—	—	—	—	50
	CHDM	—	50	—	—	—	—
Tg [°C]		53	42	64	55	62	58
数平均分子量		3200	3000	2700	2200	3100	3000
重量平均分子量		4800	4600	3700	3500	5300	4500
酸価 [mgKOH]		0.1	0.2	3.6	16.5	0.6	0.0
S当量 [eq./ton]		150	80	0	0	170	120

なお、表1. 中

Furthermore, inside of Table 1 .

TBBA は ターシャルブチル安息香酸

As for T BBA t-butyl benzoic acid

NDC は 1, 5 - ナフタレンジカルボン酸

As for NDC 1,5 - naphthalenedicarboxylic acid

TPA は テレフタル酸

As for TPA terephthalic acid

IPA は イソフタル酸

As for IPA isophthalic acid

SIP は 5 - ナトリウムスルホイソフタル酸

As for SIP sodium 5-sulfoisophthalic acid

FA は フマル酸

As for FA fumaric acid

MA は マレイン酸

As for MA maleic acid

TMA は トリメリット酸

As for TMA trimellitic acid

EG は エチレングリコール

As for EG ethyleneglycol

NPG は ネオペンチルグリコール

As for NPG neopentyl glycol

CHD は シクロヘキサジオール

As for CHD cyclohexanediol

BPP は ビスフェノールAのプロピレンオキサイド付加物(平均分子量400)

As for BPP propylene oxide addition product (average molecular weight 400) of bisphenol A

Tg は ガラス転移温度

As for Tg glass transition temperature

を示す。

It shows.

【0029】〔ポリエステル種粒子の製造1〕ポリエステル樹脂（A1）340重量部、メチルエチルケトン150重量部、テトラヒドロフラン140重量部を80℃にて溶解した後80℃の水680部を添加し、粒子径約0.1μmの共重合ポリエステル樹脂の水系マイクロ分散体を得た。さらに得られた水系マイクロ分散体を蒸留用フラスコに入れ、留分温度が100℃に達するまで蒸留し、冷却後に水を加え固形分濃度を30%とした。温度計、コンデンサー、攪拌羽根を備えた四つ口の1リットルセパラブルフラスコに、共重合ポリエステル水系分散体300重量部を仕込み80℃に昇温した。次いで、ジメチルアミノエチルメタクリレート（：DAM）20重量%水溶液40重量部を60分間に渡って添加し（0.2mol/l）、さらに300分間80℃に保った状態で攪拌を続けた。系内の伝導度は約1mSから25mSに上昇、pHは10.8から6.7にまで下降した。これより、添加したジメチルアミノエチルメタクリレートはほぼ完全に加水分解し、ジメチルアミノエタノールとメタクリル酸の塩になっていることが確認された。ポリエステル水系マイクロ分散体に存在したサブミクロンオーダーの粒子径の共重合体は時間とともに合体粒子成長し、後記の表2. に示すポリエステル球状粒子（B1）を得た。なお表2. 中、平均粒子径、粒子径分布、変動係数はコールターカウンターTA2を用いて測定した。また真球度は粒子の走査電子顕微鏡写真を画像処理装置イメージアナライザーV1〔東洋紡績株式会社製〕にて処理することにより測定した。以下同様に原料および条件を変えて実験を行い、表2. に示すポリエステル粒子（B2）、（B5）、（B6）を得た。

〔ポリエステル種粒子の製造2〕共重合ポリエステル（A3）34部に、ブタノール10部を加え90℃で溶解した後、80℃まで冷却した。さらに共重合ポリエステルの酸価に等量となるように1Nのアンモニア水溶液を加え、80℃を保持し30分間攪拌した後80℃の水56部を添加し共重合ポリエステルの水系分散体を得た。さらに得られた水分散体1000部を蒸留用フラスコに入れ、留分温度100℃に達するまで蒸留した後冷却し、最終的に脱溶剤された固形分濃度33%の共重合ポリエステルの水分散体を得た。温度計、コンデンサー、攪拌羽根を備えた四つ口の1リットルセパラブルフラスコに、共重合ポリエステル水系分散体300重量部、および、ジメチルアミノエチルメタクリレート5.0重量部を入れ、70℃に昇温した。さらに180分間70℃に保った状態で反応を続けた。その結果、共重合ポリエステル水系分散体に存在したサブミクロンオーダーの粒子径の共重合体は粒子成長し、表2. に示すポリエステル粒子（B3）を得た。以下同様にしてポリエステル

[0029] [Production 1 of polyester seed grain] After melting polyester resin (A1) 340 parts by weight, methylethyl ketone 150 parts by weight and tetrahydrofuran 140 parts by weight with 80 °C, the water 680 parts of 80 °C was added, water-based microdispersion body of copolyester resin of the particle diameter approximately 0.1 μm was acquired. Furthermore until water-based microdispersion body which is acquired is inserted in the distillation flask, distillation fraction temperature reaches to 100 °C, you distilled, you designated the solid component concentration as 30 % after cooling including water. You inserted copolyester aqueous dispersion 300 parts by weight in four-neck 1 liter separable flask which has thermometer, condenser and the stirring vane and, temperature rise did in 80 °C. Next, it added dimethylamino ethyl methacrylate (:DAM) 20 wt% aqueous solution 40 parts by weight over 60 min and (0.2 mol/l), furthermore it continued agitation with state which is maintained at 300 min 80 °C. As for conductivity of inside of system from approximately 1 mS to 25 mS as for rise and pH from 10.8 it fell to 6.7. From this, almost after hydrolysis it did dimethylamino ethyl methacrylate which is added completely, it was verified that it becomes salt of dimethylamino ethanol and the methacrylic acid. With time engaged body particle growth it did copolymer of particle diameter of submicron order which exists in polyester water-based microdispersion body, it acquired polyester spherical particle (B1) which is shown in the Table 2. of postscript. Furthermore in Table 2., it measured average particle diameter, particle diameter distribution and variance making use of Coulter counter TA2. In addition it measured perfect sphericity by treating scanning electron microscope photograph of particle with image processing equipment image analyzer V1 [Toyobo Co. Ltd. (DB 69-053-8160) make]. Below changing starting material and condition in same way, it experimented, polyester particle (B2) which is shown in Table 2., (B5), it acquired the (B6).

[Production 2 of polyester seed grain] After melting in copolyester (A3) 34 part, with 90 °C including butanol 10 part, it cooled to 80 °C. Furthermore in order to become equivalent in acid number of copolyester, the 80 °C was kept including aqueous ammonia of 1N, and 30 min after agitating, water 56 part of 80 °C was added and aqueous dispersion of copolyester was acquired. Furthermore until you insert aqueous dispersion 1000 part which is acquired in distillation flask, reach to distillation fraction temperature 100 °C after distilling, it cooled, it acquired aqueous dispersion of copolyester of solid component concentration 33 % which finally solvent removal is done. In four-neck 1 liter separable flask which has thermometer, condenser and stirring vane, you inserted copolyester aqueous dispersion 300 parts

樹脂 (A4) からポリエステル粒子 (B4) を得た。

### [ポリエステル種粒子の製造3]

(種粒子の粒子径制御) ポリエステル樹脂 (A1) 340重量部、メチルエチルケトン150重量部、テトラヒドロフラン140重量部を80℃にて溶解した後80℃の水680部を添加し、粒子径約0.1  $\mu$ mの共重合ポリエステル樹脂の水系マイクロ分散体を得た。さらに得られた水系マイクロ分散体を蒸留用フラスコに入れ、留分温度が100℃に達するまで蒸留し、冷却後に水を加え固形分濃度を30%とした。温度計、コンデンサー、攪拌羽根を備えた四つ口の1リットルセパラブルフラスコに、共重合ポリエステル水系分散体300重量部を仕込み80℃に昇温した。次いで、ジメチルアミノエチルメタクリレート20重量%水溶液30重量部を60分間に渡って添加し(0.15 mol/l)、さらに300分間80℃に保った状態で攪拌を続けた。系内の伝導度は約1 mSから13 mSに上昇、pHは10.8から6.9にまで下降した。これより、添加したジメチルアミノエチルメタクリレートはほぼ完全に加水分解し、ジメチルアミノエタノールとメタクリル酸の塩になっていることが確認された。ポリエステル水系マイクロ分散体に存在したサブミクロンオーダーの粒子径の共重合体は時間とともに合体粒子成長し、表2. に示すポリエステル球状粒子 (B7) を得た。以下同様にDAM濃度および条件を変えて実験を行い、表2. に示すポリエステル粒子 (B8)、(B9) を得た。

【表2】

ポリエステル粒子	B1	B2	B3	B4	B5	B6	B7	B8	B9
ポリエステル樹脂	A1	A2	A3	A4	A5	A6	A1	A1	A1
DAM添加量 [mol/l]	0.20	0.20	0.20	0.20	0.20	0.20	0.15	0.25	0.30
平均粒径D [ $\mu$ m]	4.6	5.9	3.2	4.5	3.0	3.9	2.2	7.9	17.8
0.5D-2D点有率 [%]	98	97	99	98	99	98	100	99	97
変動係数 [%]	8.9	10.2	8.6	11.3	9.4	8.6	7.4	8.3	12.4
真球度	0.99	0.98	0.99	0.97	0.98	0.98	1.00	1.00	0.98

by weight, and dimethylamino ethyl methacrylate 5.0 parts by weight, temperature rise did in 70 °C. Furthermore reaction was continued with state which is maintained at 180 min 70 °C. As a result, particle growth it did copolymer of particle diameter of submicron order which exists in copolyester aqueous dispersion, it acquired polyester particle (B3) which is shown in the Table 2. polyester particle (B4) was acquired from polyester resin (A4) below to similar.

### [Production 3 of polyester seed grain]

(Particle diameter control of seed grain) After melting polyester resin (A1) 340 parts by weight, methylethyl ketone 150 parts by weight and tetrahydrofuran 140 parts by weight with 80 °C, the water 680 parts of 80 °C was added, water-based microdispersion body of copolyester resin of the particle diameter approximately 0.1  $\mu$ m was acquired. Furthermore until water-based microdispersion body which is acquired is inserted in the distillation flask, distillation fraction temperature reaches to 100 °C, you distilled, you designated the solid component concentration as 30 % after cooling including water. You inserted copolyester aqueous dispersion 300 parts by weight in four-neck 1 liter separable flask which has thermometer, condenser and the stirring vane and, temperature rise did in 80 °C. Next, it added dimethylamino ethyl methacrylate 20 wt% aqueous solution 30 parts by weight over 60 min and (0.15 mol/l), furthermore it continued agitation with state which is maintained at 30 min 80 °C. As for conductivity of inside of system from approximately 1 mS to 13 mS as for rise and pH from 10.8 it fell to 6.9. From this, almost after hydrolysis it did dimethylamino ethyl methacrylate which is added completely, it was verified that it becomes salt of dimethylamino ethanol and the methacrylic acid. With time engaged body particle growth it did copolymer of particle diameter of submicron order which exists in polyester water-based microdispersion body, it acquired polyester spherical particle (B7) which is shown in the Table 2. Below changing DAM concentration and condition in same way, it experimented, it acquired polyester particle (B8) and (B9) which are shown in the Table 2.

[Table 2]

## 【0030】 [架橋粒子の作成]

実施例 1～4、比較例 1、2

ポリエステル粒子 (B1) の水分散体を脱イオン水にて希釈し固形分濃度を 5% に調整したポリエステル粒子水分散体とした。ポリエステル水分散体 1000 重量部をセパラブルフラスコに仕込み静かに攪拌しながら、過酸化ベンゾイル 1 重量% を溶解した蒸留スチレン 50 重量部を滴下し 180 分間攪拌を続けたのち、系の温度を 90 °C に上げ 300 分間反応を続けた。系を室温まで冷却後、得られた粒子を吸引ロウトにて脱水洗浄し真空乾燥して中空架橋ポリエステル乾燥粒子 (C11) を得た。以下同様にポリエステルとスチレンとの比を変え後記の表 3. に示す中空架橋ポリエステル粒子 (C12) ~ (C16) を得た。

【表 3】

中空架橋粒子	実施例 1～4				比較例 1、2	
	C11	C12	C13	C14	C15	C16
ポリエステル粒子	B1	B1	B1	B1	B1	B1
ポリエステル樹脂	A1	A1	A1	A1	A1	A1
組成						
スチレン [wt%]	50	85	67	35	20	95
スチレン [wt%]	50	15	33	65	80	5
比 DVB [wt%]	—	—	—	—	—	—
平均粒径 D [μm]	7.3	6.0	6.7	8.3	9.9	5.9
0.50-20 占有率 [%]	99	98	99	100	99	99
変動係数 [%]	8.5	9.5	9.1	10.1	9.5	8.7
真球度	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00
見かけ密度 [g/cm <sup>3</sup> ]	0.61	0.62	0.61	0.65	0.63	0.62
中空度 [vol%]	51	54	52	48	53	50
形態維持	良好	良好	良好	良好	良好	融着
重量減 [%]	1.6	1.3	0.9	1.9	7.8	4.2
着色	なし	なし	なし	なし	あり	あり

## 【0031】 実施例 5～8

ビニル系モノマーとしてスチレンに加え、ジビニルベンゼン (DVB) を配合し、スチレン/ジビニルベンゼンの配合比を変えて、他の条件は実施例 1 と同様にして後記の表 4. に示す中空架橋ポリエステル粒子 (C17) ~ (C1A) を得た。

## 【0032】 実施例 9～11、比較例 3、4

ポリエステル粒子 (B2) の水分散体を脱イオン水にて希釈し固形分濃度を 5% に調整したポリエステル粒子水分散体とした。ポリエステル水分散体 1400 重量部をセパラブルフラスコに仕込み静かに攪拌しながら、過酸化ベンゾイル 1 重量% を溶

## [0030] [Compilation of crosslinking particle]

Working Example 1 to 4 and Comparative Example 1, 2

It diluted aqueous dispersion of polyester particle (B1) with deionized water and it made polyester particle aqueous dispersion which adjusted solid component concentration 5 %. While inserting polyester aqueous dispersion 1000 parts by weight in separable flask and agitating gently, it dripped distilled styrene 50 parts by weight which melts benzoyl peroxide 1 wt% and after continuing 180 min agitation, it increased system temperature to 90 °C and continued 300 min reaction. System to room temperature after cooling, dehydration you washed the particle which is acquired with absorption wax jp7 and vacuum drying did and acquired hollow crosslinked polyester dried particle (C11). Below ratio with polyester and styrene was changed in the same way and hollow crosslinked polyester particle (C12) to (C16) which is shown in Table 3. of postscript was acquired.

[Table 3]

## [0031] Working Example 5 to 8

divinyl benzene (DVB) was combined in addition to styrene as vinyl monomer, the proportion of styrene / divinyl benzene was changed, other condition hollow crosslinked polyester particle (C17) to (C1A) which is shown in Table 4. of postscript with as similar to Working Example 1 was acquired.

## [0032] Working Example 9 to 11 and Comparative Example 3, 4

It diluted aqueous dispersion of polyester particle (B2) with deionized water and it made polyester particle aqueous dispersion which adjusted solid component concentration 5 %. While inserting polyester aqueous

解した蒸留スチレン25重量部、ジビニルベンゼン5重量部を滴下し180分間撹拌を続けたのち、系の温度を90℃に上げ300分間反応を続けた。系を室温まで冷却後、得られた粒子を吸引ロウトにて脱水洗浄し真空乾燥して架橋ポリエステル乾燥粒子(C21)を得た。以下同様にポリエステル粒子を変え表4.に示す架橋ポリエステル粒子(C31)～(C61)を得た。

dispersion 1400 parts by weight in separable flask and agitating gently, the distilled styrene 25 parts by weight which melts benzoyl peroxide 1 wt%, it dripped divinyl benzene 5 parts by weight and after continuing 180 min agitation, it increased system temperature to 90 °C and continued 300 min reaction. System to room temperature after cooling, dehydration you washed the particle which is acquired with absorption wax jp7 and vacuum drying did and acquired crosslinked polyester dried particle (C21). Below polyester particle was changed in same way and crosslinked polyester particle (C31) to (C61) which is shown in Table 4. was acquired.

【表4】

[Table 4]

中空架橋粒子	実施例5～8				実施例9～11			比較例3、4	
	C17	C18	C19	C1A	C21	C31	C41	C51	C61
ポリエステル粒子	B1	B1	B1	B1	B2	B3	B4	B5	B6
ポリエステル樹脂	A1	A1	A1	A1	A2	A3	A4	A5	A6
組成比									
スチレン [wt%]	70	70	70	70	70	70	70	70	70
DVB [wt%]	5	10	15	25	5	5	5	5	5
平均粒径D [μm]	6.6	6.7	6.6	6.5	8.7	4.6	6.6	4.3	5.7
0.50-20占有率 [%]	99	98	99	100	100	100	98	100	99
変動係数 [%]	8.5	9.5	9.1	10.1	9.2	7.8	8.8	9.5	8.4
真球度	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00
見かけ密度 [g/cm <sup>3</sup> ]	0.58	0.60	0.59	0.58	0.62	0.61	0.60	0.60	0.62
中空度 [vol%]	56	57	55	58	49	50	48	50	49
形態維持	良好	良好	良好	良好	良好	良好	良好	良好	融着
重量減 [%]	0.7	0.8	0.5	0.4	1.1	0.8	1.6	4.5	7.9
着色	なし	なし	なし	なし	なし	なし	なし	あり	あり

【0033】実施例12～14

ポリエステル粒子(B7)の水分散体を脱イオン水にて希釈し固形分濃度を5%に調整したポリエステル粒子水分散体とした。ポリエステル水分散体1400重量部をセパラルフラスコに仕込み静かに撹拌しながら、アゾビスバレロニトリル1重量%を溶解したスチレン30重量部を滴下し120分間撹拌を続けたのち、系の温度を90℃に上げ300分間反応を続けた。系を室温まで冷却後、得られた粒子を吸引ロウトにて脱水洗浄し真空乾燥して中空架橋ポリエステル乾燥粒子(C71)を得た。以下同様にポリエステル種粒子を変え表5.に示す中空架橋ポリエステル粒子(C81)～(C91)を得た。

[0033] Working Example 12 to 14

It diluted aqueous dispersion of polyester particle (B7) with deionized water and it made polyester particle aqueous dispersion which adjusted solid component concentration 5 %. While inserting polyester aqueous dispersion 1400 parts by weight in separable flask and agitating gently, it dripped styrene 30 parts by weight which melts azobisvaleronitrile 1 wt% and after continuing 120 min agitation, it increased system temperature to 90 °C and continued 300 min reaction. System to room temperature after cooling, dehydration you washed the particle which is acquired with absorption wax jp7 and vacuum drying did and acquired hollow crosslinked polyester dried particle (C71). Below polyester seed particle was changed in same way and hollow crosslinked polyester particle (C81) to (C91) which is shown in Table 5. was acquired.

【表 5】

中空架橋粒子	実施例 1 2 ~ 1 4		
	C71	C81	C91
ポリエステル粒子	B7	B8	B9
ポリエステル樹脂	A1	A1	A1
組成比			
ポリエステル [wt%]	70	70	70
スチレン [wt%]	30	30	30
DVB [wt%]	—	—	—
平均粒径 D [ $\mu$ m]	3.2	11.8	25.8
0.50-20 占有率 [%]	100	98	99
変動係数 [%]	9.5	8.4	14.2
真球度	1.00	1.00	1.00
見かけ密度 [g/cm <sup>3</sup> ]	0.63	0.62	0.61
中空度 [vol%]	50	50	52
形態維持	良好	融着	良好
重量減 [%]	1.2	1.1	1.2
着色	なし	なし	なし

[Table 5]

## 【0034】実施例 15 ~ 17

(温度による中空度制御) ポリエステル粒子 (B8) の水分散体を脱イオン水にて希釈し固形分濃度を 5% に調整したポリエステル粒子水分散体とした。ポリエステル水分散体 1400 重量部をセパラブルフラスコに仕込み静かに攪拌しながら、アゾビスバレロニトリル 1 重量% を溶解したスチレン 30 重量部を滴下し 120 分間攪拌を続けた。次いで内容物を染色試験器ミニカラー [テクサム技研製] のステンレスポットに移し、密封した後、1℃/分の昇温速度にて系の温度を 130℃ に上げ 300 分間反応を続けた。系を室温まで冷却後、得られた粒子を吸引ロウトにて脱水洗浄し真空乾燥して中空架橋ポリエステル乾燥粒子 (C82) を得た。(後記の表 6. に示す。) 以下同様に温度を 100℃、75℃ と変え、他の条件は同様にして中空架橋ポリエステル粒子 (C83) ~ (C84) を得た。

## [0034] Working Example 15 to 17

(With temperature hollowness control) It diluted aqueous dispersion of polyester particle (B8) with deionized water and it made polyester particle aqueous dispersion which adjusted solid component concentration 5%. While inserting polyester aqueous dispersion 1400 parts by weight in separable flask and agitating gently, it dripped styrene 30 parts by weight which melts azobisvaleronitrile 1 wt% and continued 120 min agitation. Next, contents was moved to stainless steel pot of dyeing tester Minicolor [Texam Co., Ltd. make], after sealing up, system temperature was increased to 130℃ with heating rate of the 1℃ per minute and 300 min reaction was continued. System to room temperature after cooling, dehydration you washed the particle which is acquired with absorption wax jp7 and vacuum drying did and acquired hollow crosslinked polyester dried particle (C82). Below (It shows in Table 6. of postscript.) in same way temperature 100℃, 75℃ and the changing and other condition hollow crosslinked polyester particle (C83) to (C84) was acquired with assimilar.

## 【0035】実施例 18 ~ 20

(電解質濃度による中空度制御) ポリエステル粒子 (B8) の水分散体を脱イオン水にて希釈し固形分濃度を 5% に調整したポリエステル粒子水分散体とした。ポリエステル水分散体 1400 重量部をセパラブルフラスコに仕込み静かに攪拌しながら、アゾビスバレロニトリル 1 重量% を溶解したスチレン 30 重量部を滴下し 120 分間攪拌を続けた。次いで内容物を染色試験器ミニカラー [テクサム技研製] のステンレスポットに移し、1N の塩化ナトリウム水溶液 14 重量部を加えた後に密封し、1℃/分の昇温速度にて系の温度を 130℃ に上げ 300 分間反応を続けた。系を室温まで冷却後、得られた粒子を吸引ロウトにて脱水洗浄し真空乾燥して中空架橋ポリエステル乾燥粒子 (C85) を得た。以下同様に 1N 塩化ナトリウム水溶液の添

## [0035] Working Example 18 to 20

(With electrolyte concentration hollowness control) It diluted aqueous dispersion of polyester particle (B8) with deionized water and it made polyester particle aqueous dispersion which adjusted solid component concentration 5%. While inserting polyester aqueous dispersion 1400 parts by weight in separable flask and agitating gently, it dripped styrene 30 parts by weight which melts azobisvaleronitrile 1 wt% and continued 120 min agitation. Next, it moved contents to stainless steel pot of dyeing tester Minicolor [Texam Co., Ltd. make], after adding sodium chloride aqueous solution 14 parts by weight of 1N, it sealed



加量を 28 重量部、70 重量部と変え、他の条件は同様にして表 6. に示す中空架橋ポリエステル粒子 (C86) ~ (C87) を得た。

up, increased system temperature to the 130 °C with heating rate of 1 °C per minute and continued 30 min reaction. System to room temperature after cooling, dehydration you washed the particle which is acquired with absorption wax jp7 and vacuum drying did and acquired hollow crosslinked polyester dried particle (C85). Below in same way addition quantity of 1N sodium chloride aqueous solution 28 parts by weight, the 70 parts by weight and changing and other condition hollow crosslinked polyester particle (C86) to (C87) which is shown in the Table 6. with as similar was acquired.

【表 6】

[Table 6]

中空架橋粒子	実施例 15 ~ 17			実施例 18 ~ 20		
	C82	C83	C84	C85	C86	C87
ポリエステル粒子	B8	B8	B8	B8	B8	B8
ポリエステル樹脂	A1	A1	A1	A1	A1	A1
組成比						
*1) スチレン [wt%]	70	70	70	70	70	70
スチレン [wt%]	30	30	30	30	30	30
DVB [wt%]	—	—	—	—	—	—
処理温度 [°C]	130	100	75	130	130	130
電解質濃度 [mol/l]	0.00	0.00	0.00	0.01	0.02	0.05
平均粒径 D [μm]	20.2	12.8	10.3	15.6	13.3	11.1
0.50-20 占有率 [%]	99	98	100	99	100	100
変動係数 [%]	12.3	10.2	9.8	11.5	9.9	8.6
真球度	0.99	0.99	1.00	0.99	0.99	1.00
見かけ密度 [g/cm <sup>3</sup> ]	0.13	0.52	0.98	0.28	0.44	0.75
中空率 [vol%]	91	61	25	78	64	41
形態維持	良好	良好	良好	良好	良好	良好
重量減 [%]	0.9	0.8	0.8	0.9	0.7	0.7
着色	なし	なし	なし	なし	なし	なし

【0036】比較例 5 ~ 8

[0036] Comparative Example 5 to 8

(二重エマルジョン法による不飽和ポリエステル樹脂の中空粒子)

(Due to double emulsion method hollow particle of unsaturated polyester resin)

ペイントシェーカーに、

In paint shaker,

脱イオン水 400 重量部、

Deionized water 400 parts by weight,

SMA1440A \*1) 160 重量部、

SMA1440A \*1) 160 parts by weight,

\*1) スチレン/マレイン酸共重合樹脂の部分エステル化物のアモニア中和物 33 重量%水溶液

\*1) ammonia neutral substance 33 wt% aqueous solution of partially esterified product of styrene / maleic acid copolymer resin

二酸化チタン 100 重量部、

Titanium dioxide 100 parts by weight,

ガラスビーズ 500 重量部、

Glass beads 500 parts by weight,

を仕込、30 分間シェイクし二酸化チタン微粒子を分散させた後、ガラスビーズを除去した。一方、別のペイントシェーカーにて

Addition and 30 min it shook and titanium dioxide microparticle after dispersing, removed glass beads. On one hand, with another paint shaker

スチレン 300 重量部、

Styrene 300 parts by weight,

ジビニルベンゼン 200重量部、  
 酸化マグネシウム 5重量部、  
 ガラスビーズ 500重量部、

を同様に分散させ、ガラスビーズを除去した後、内容物を蒸留塔、温度計、攪拌機を備えたセパラブルフラスコに移し、実施例にて得られた

ポリエステル樹脂 (A4) 500重量部、

を溶解した。次いで、先に得られた二酸化チタン水分散体を高速攪拌混合を行いながら添加し第1段めの水／ポリエステル溶液乳化物を得た。

大型フラスコに

脱イオン水 3500重量部  
 ヒドロキシエチルセルロース 6重量部  
 ポリビニルアルコール 5重量部

を仕込み、混合した。次いで先に得られた水／ポリエステル溶液乳化物全量を、攪拌羽根を300rpm高速攪拌下しながら添加し、粒子径が安定した後、

クメンハイドロパーオキシド 20重量部  
 ジエチレントリアミン 5重量部  
 硫酸第一鉄 0.3重量部  
 脱イオン水 50重量部

からなるスラリーを追加し、60℃に昇温し、24時間硬化反応を続け、室温まで冷却し、水洗乾燥して表7に示す中空多孔粒子(F1)を得た。得られた粒子は表7.に示すごとく粒子径分布がブロードであり、空孔率もさほど高くはなかった。より小さな粒子径を得る目的において、大型フラスコにおける攪拌を攪拌限界の600rpmまで上げて粒子(F2)を得た。粒子径は21μm程度が下限であった。空孔率を上げる目的において、第1段めの乳化物を得る段階において使用する脱イオン水の量を増やし、他は(F1)と同じ条件にて粒子化を試みた。表5.に示す(F3)(F4)はそれぞれ脱イオン水500重量部、600重量部を用いた場合に相当する。空孔率はやや上がるものの、粒子径分布は広い。脱イオン水の量を700重量部とした場合、水／ポリエステル溶液が転相し、ポリエステル溶液滴が水中分散するO/W型エマルジョンが生々、中空多孔粒子を得ることはできなかった。

Divinyl benzene 200 parts by weight ,  
 Magnesium oxide 5 parts by weight ,  
 Glass beads 500 parts by weight ,

Dispersing in same way, after removing glass beads, it moved the contents to separable flask which has distillation column, thermometer and stirrer, acquired with Working Example

Polyester resin (A4) 500 parts by weight ,

It melted. Next, while high speed stirring mixing, titanium dioxide aqueous dispersion which is acquired first and it added first time acquired water / polyester solution emulsion.

To large type flask

Deionized water 3500 parts by weight  
 Hydroxyethyl cellulose 6 parts by weight  
 Poly vinyl alcohol 5 parts by weight

You inserted, mixed. Water / polyester solution emulsion on total amount which is acquired next first, while 300 rpm high speed stirring lowering stirring paddle, after it adds, particle diameter stabilizes,

Cumene hydroperoxide 20 parts by weight  
 Diethylenetriamine 5 parts by weight  
 Iron(I) sulfate 0.3 parts by weight  
 Deionized water 50 parts by weight

It added slurry which consists of, temperature rise did in 60 °C, continued 24 hours curing reaction, cooled to room temperature, water wash dried and it acquired hollow porous particle (F1) which is shown in Table 7. as for particle which is acquired tripartite particle diameter distribution which is shown in Table 7. was broad, either pore ratio was not particularly high. Increasing agitation in large type flask in object which obtain smaller particle diameter, to 600 rpm of agitation limit, it acquired the particle (F2). particle diameter 21 μm extent was lower limit. In object which increases pore ratio, first time quantity of the deionized water which is used in step which obtains emulsion was increased, other things (F1) with tried particle conversion with same condition. (F3) (F4) which is shown in Table 5. respective deionized water 500 parts by weight, is suitable when 600 parts by weight is used. As for pore ratio although it rises a little, as for particle diameter distribution it is wide. When quantity of deionized water is designated as 700 parts by weight, water/ polyester solution did reverse phase,

polyester solution drop underwater O/W type emulsion which is dispersed could not obtain Seisei and hollow porous particle.

【表 7】

中空架橋粒子		比較例 5 ~ 8			
		F1	F2	F3	F4
組成比	ポリエステル [wt%]	A4	A4	A4	A4
	スチレン [wt%]	50	50	50	50
	DVB [wt%]	30	30	30	30
	DVB [wt%]	20	20	20	20
平均粒径 D [ $\mu\text{m}$ ]		25.8	22.3	36.8	32.1
0.5D-2D占有率 [%]		58	54	55	49
変動係数 [%]		35.1	31.0	29.5	36.8
真球度		0.95	0.92	0.89	0.91
見かけ密度 [g/cm <sup>3</sup> ]		0.94	0.94	0.88	0.84
中空度 [vol%]		19.4	19.4	22.1	27.8
形態維持		良好	良好	良好	良好
重量減 [%]		3.5	3.6	2.8	3.2
着色		あり	あり	あり	あり

【0037】（評価）平均粒子径、粒子径分布、変動係数はコールターカウンター TA2 を用いて測定した。また真球度は粒子の走査電子顕微鏡写真を画像処理装置イメージアナライザー V1 [東洋紡績株式会社製] にて処理することにより測定した。見かけ密度、空孔率に示す。空孔率は処理前後の粒子径比より、粒子断面の SEM 写真画像処理結果を参考にもとめた、また見かけ密度は樹脂の真比重と粒子の空孔率より算出した。得られた粒子を熱重量分析器にかけ、昇温速度 5 °C/分にて室温から 260 °C まで加熱し、重量減、粉末形態の維持、着色の有無について評価した結果を表 3. ~ 7. に示す。実施例 1 ~ 8、比較例 1、2 により耐熱性を得るためにはポリエステルとビニルポリマーとの比率が限定された範囲内にあるべきことが示された。実施例 9 ~ 11、比較例 3、4 により本発明が幅広い範囲のポリエステル樹脂に適用可能なこと、しかしながら一定以上の不飽和結合が必須となることが示された。実施例 12 ~ 14 により、種粒子の粒子径制御により中空架橋粒子の粒子径制御が可能なが示され、実施例 15 ~ 20 において空孔率の制御も容易に行えることが示された。また以上いずれの場合においても粒子径分布がシャープであることが示された。反面、比較例 5 ~ 8 における二重エマルジョン法においては粒子径制御が困難であり、またブロードな粒子径分布しか得られないことが明かとなった。

[Table 7]

[0037] (Appraisal) It measured average particle diameter, particle diameter distribution and variance making use of the Coulter counter TA2. In addition it measured perfect sphericity by treating scanning electron microscope photograph of particle with image processing equipment image analyzer V1 [Toyobo Co. Ltd. (DB 69-053-8160) make]. It shows in apparent density and hole ratio. hole ratio from particle diameter ratio of pre- and post-treatment, sought SEM photograph image processing result of the particle cross section from reference, in addition it calculated apparent density from the true specific gravity of resin and hole ratio of particle. you put particle which is acquired on thermogravimetric analysis vessel, with heating rate 5 °C per minute heat from room temperature to 260 °C, you show result which is appraised concerning presence or absence of maintenance and coloration of weight loss and powder form in Table 3. to 7.. In order to obtain heat resistance with Working Example 1 to 8 and Comparative Example 1, 2, should be inside range where ratio of polyester and vinyl polymer is limited was shown. With Working Example 9 to 11 and Comparative Example 3, 4 this invention in polyester resin of broad range the applicable, but unsaturated bond above uniformity becoming necessary was shown. particle diameter control of hollow crosslinking particle being possible with Working Example 12 to 14, with particle diameter control of seed grain was shown, easily also being able to control hole ratio in the Working Example 15 to 20 was shown. In addition or more which particle diameter distribution being sharp in was shown. While, particle diameter control was difficult regarding double emulsion method in the Comparative Example 5 to 8, in addition only broad particle diameter distribution it

【0038】

【発明の効果】以上述べてきたように、本発明における中空架橋ポリエステル粒子は、縮合系ポリマーであるポリエステル樹脂を主成分とする粒子であり、シャープな粒子径分布を有し、かつ、高温下でも分解による重量減、着色、融着等の生じない優れた耐熱性を有し、さらに任意の粒子径、空孔率を実現できるものである。

became clear not to be able to acquire.

[0038]

[Effects of the Invention] As above expressed, hollow crosslinked polyester particle in this invention is particle which designates polyester resin which is a condensed polymer as main component, it possesses the heat resistance where it possesses sharp particle diameter distribution, at same time, weight loss, coloration and melt adhesion or other due to disassembly even under high temperature it does not occur and is superior, furthermore optional particle diameter, it is something which can actualize pore ratio.